



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**STUDIUM VLIVU POUŽITÉHO SEPARÁTORU NA
ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI AKUMULÁTORU**

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE USED SEPARATOR ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF
THE ACCUMULATOR

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Petr Řehák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2019

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Petr Řehák

ID: 189829

Ročník: 3

Akademický rok: 2018/19

NÁZEV TÉMATU:

Studium vlivu použitého separátoru na elektrochemické vlastnosti akumulátoru

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte historický vývoj akumulátorů a současnou problematiku Li-ion akumulátorů. Při studiu se zaměřte na elektrodové materiály pro kladnou elektrodu a materiály používané pro separátory. V praktické části vytvořte článek s vybraným materiálem kladné elektrody a referenčním separátorem ze skelného vlákna a jeho vlastnosti otestujte pomocí elektrochemických metod a porovnejte s články s dalšími typy komerčních separátorů.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 4.2.2019

Termín odevzdání: 30.5.2019

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá historickým vývojem a současnou problematikou Li-ion akumulátorů, především separátorů. V teoretické části je popsána historie akumulátorů, jejich rozdělení a materiály pro kladnou elektrodu Li-ion akumulátorů. V praktické části bylo vytvořeno několik vzorků s různými druhy separátorů, u kterých byli změřeny jejich vlastnosti pomocí elektrochemických metod. Následně byly články mezi sebou porovnány.

Klíčová slova

Akumulátor, Li-ion akumulátor, materiály kladné elektrody, separátor

Abstract

This bachelor thesis deals with the historical development and the current issue of Li-ion accumulators, especially the separators. In the theoretical part is described history of batteries, their distribution and materials for the positive electrode of Li-ion accumulators. In the practical part, several samples with different types of separators were created and their properties were measured using electrochemical methods. Then the samples were compared with each other.

Keywords

Battery, Li-ion battery, materials for positive electrode, separator

Bibliografická citace:

ŘEHÁK, P. Studium vlivu použitého separátoru na elektrochemické vlastnosti akumulátoru. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2019. 64 s. Vedoucí semestrální práce Ing. Tomáš Kazda, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Studium vlivu použitého separátoru na elektrochemické vlastnosti akumulátoru jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **30. května 2019**

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Tomáši Kazdovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování této práce. Dále bych chtěl poděkovat své rodině a přítelkyni, za jejich velikou podporu.

V Brně dne: **30. května 2019**

.....
podpis autora

Obsah

1.	Úvod.....	8
2.	Historie a současnost.....	9
3.	Akumulátory	13
3.1	Baterie	13
3.1.1	Olověné akumulátory.....	14
3.1.2	Alkalické akumulátory.....	15
3.1.3	Lithno-iontové akumulátory	15
4.	Materiály pro Li-ion akumulátory.....	18
4.1	Materiály kladné elektrody	18
4.1.1	Materiál LiCoO_2	18
4.1.2	Materiál LiMn_2O_4	19
4.1.3	Materiál LiFePO_4	19
4.1.4	Materiál $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	20
4.1.5	Materiály pro záporné elektrody.....	21
4.1.6	Elektrolyty	22
5.	Separátory	23
6.	Vytvoření článků.....	26
6.1	Vytvoření elektrod	26
6.2	Sestavení měřící cely.....	26
6.3	Použité druhy separátorů.....	27
6.3.1	Celgard 2400.....	27
6.3.2	Celgard 3401	28
6.3.3	Separion S240P20.....	28
6.3.4	Treofan.....	29
6.3.5	Filtrační papírky ze skleněných mikrovláken Z4	29
7.	Měření článků.....	30
7.1	Galvanostatické cyklování	30
7.2	Cyklická voltametrie	30
7.3	Elektrochemická impedanční spektroskopie.....	31
7.4	Elektronový mikroskop SEM.....	31
8.	Výsledky měření	32

8.1	Cyklická voltametrie	32
8.2	Galvanostatické cyklování	36
8.2.1	Vybíjecí charakteristiky	36
8.2.2	Dlouhodobé cyklování	38
8.3	Elektrochemická impedanční spektroskopie.....	42
8.4	Elektronový mikroskop SEM.....	50
9.	Závěr	56

1. ÚVOD

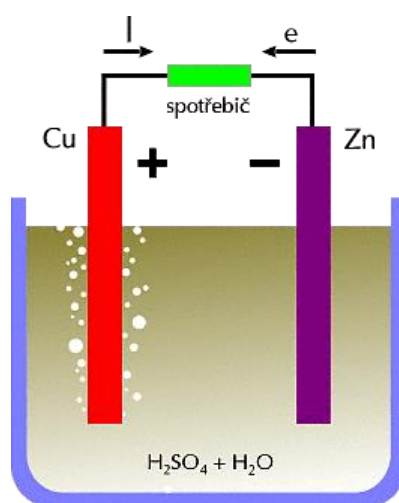
V současnosti se bez elektrochemických zdrojů téměř neobejdeme. Využíváme je v mnoha přenosných elektronických zařízeních, jako jsou mobilní telefony, tablety, fotoaparáty, laptopy, elektrické nářadí a také v nastupující elektromobilitě. Jelikož tato zařízení musí být mobilní, je pro ně baterie klíčovým prvkem. Sekundární články zvané akumulátory se dají zpětnou elektrochemickou reakcí opět dobít. Akumulátorů je několik typů. Mezi nejpoužívanější patří olověné, alkalické nebo lithno-iontové akumulátory. Elektrochemické články spojované do baterií mají principiální uplatnění v oblasti elektromobilů. Elektromobilita by mohla přinést mnoho změn v dopravě. [1]

V této době jsou ve většině mobilních zařízení používány lithno-iontové akumulátory, které roku 1991 začala prodávat Japonská firma Sony. Tyto akumulátory se stále vyvíjejí. Klíčovým prvkem těchto akumulátorů je vysoká kapacita, nízká hmotnost a žádný paměťový efekt. [2]

Tato bakalářská práce se věnuje historii akumulátorů, jejich rozdělení a soustředí se na separátory společně s materiály pro kladnou elektrodu u lithno-iontových akumulátorů. V praktické části byl vytvořen LFP článek s referenčním separátorem ze skelného vlákna. Vlastnosti tohoto vzorku byli testovány pomocí elektrochemických metod, a vzorek byl porovnán s dalšími druhy separátorů.

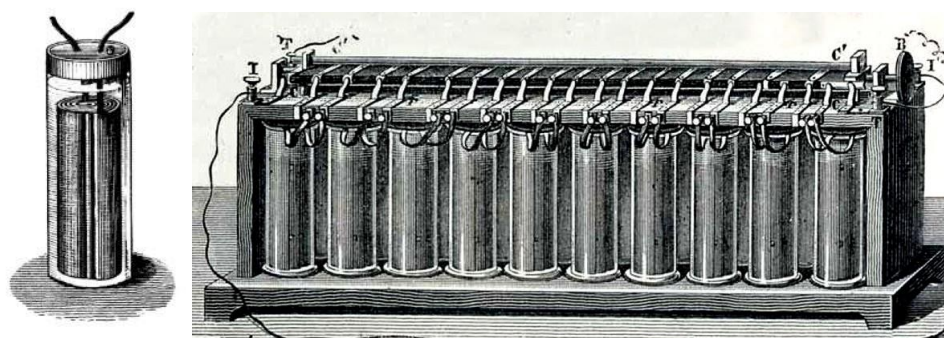
2. HISTORIE A SOUČASNOST

Elektrické přístroje, používané v současné době, se již téměř neobejdou bez elektrochemických zdrojů. Elektrochemický zdroj proudu je zařízení, které přeměňuje chemickou energii na energii elektrickou, jak lze pozorovat na obrázku 1. elektrochemické zdroje se dělí na primární a sekundární články. Primární články, na rozdíl od článků sekundárních, nelze zpětnou chemickou reakcí uvést do nabitého stavu. Primární článek dodává elektrickou energii ihned po vyrobení. Sekundární články jsou také nazývané akumulátory. [1][3]



Obrázek 1: Princip Galvanického článku [4]

Ponoříme-li elektrodu do elektrolytu, získáme poločlánek. V případě vložení druhé elektrody vzniká jeden Galvanický článek, který je základním prvkem každé baterie. Galvanický článek, byl objeven již v 18. století, kdy profesor Luigi Galvani experimentoval s živočišnou energií. Na tyto pokusy navázal Alessandro Volta a vytvořil tak Voltův článek. První akumulátor však sestavil až ve druhé polovině 19. století fyzik Raymond Louis Gaston Planté (viz obrázek 2). Tento olověný akumulátor využíval přeměnu elektrické energie na chemickou. Článek tedy mohl být dobíjen zpětným průchodem proudu. Primární článek sestavil tak, že olověnou anodu a katodu z oxidu olovnatého, oddělené plátnovým separátorem, ponořil do kyseliny sírové. Obě tyto elektrody reagují s kyselinou sírovou za vzniku síranu olovnatého. Na anodě se elektrony uvolňují a na katodě se spotřebovávají. Při této reakci vzniká elektrický proud. Při průchodu zpětného proudu se však akumulátor mohl zpětně dobít. Tento článek měl napětí přibližně 2 V. [1] [5]



Obrázek 2: Plantého olověný akumulátor (vlevo) a znázornění prvního akumulátoru (vpravo) [6] [7]

Další technologií byla alkalická baterie. První alkalická baterie byla vynalezena v roce 1899 švédským vědcem jménem Waldemar Junger. Tato baterie měla niklové a kadmiové elektrody (Ni-Cd), které byly ponořeny v hydroxidu draselném. Jednalo se o první alkalickou baterii. Tyto baterie měly ve srovnání s olověnými články větší životnost a také možný odebíraný proud. První modely však byly příliš velké a navíc dražší než olověné. [1] [5]

V roce 1967 byly objeveny Ni-MH baterie. Ni-Cd i Ni-MH baterie využívají jako kladnou elektrodu NiO(OH) (Oxid Hydroxidu nikelnatého). Ni-MH však jako zápornou elektrodu využívá místo kadmia hydroxid slitiny kovů. Mezi výhody Ni-Cd technologie oproti Ni-Mh patří velmi velké nabíjecí i vybíjecí proudy dosažené použitím sintrovaných elektrod, s tím spojená minimalizace vnitřního odporu článků. Další výhodou Ni-Cd proti Ni-Mh je odolnost proti extrémnímu zacházení, jak v prostředí, tak elektricky. Dva praktické protipóly historického použití Ni-Cd: NASA v družicích (high end) a naproti tomu masově v akumulátorovém nářadí (komerce). Snaha vytlačit Ni-Cd ekologičtější technologií vedla k zavádění Ni-MH. Díky absenci kadmia jsou méně škodlivé pro životní prostředí než konkurenční Ni-Cd baterie. Ni-MH technologie dovoluje výrazně nižší nabíjecí a vybíjecí proudy než Ni-Cd, nicméně tento nedostatek se vlivem vývoje podařilo eliminovat. Ni-MH však trpí velmi výrazným samovybíjením. Je udávána hodnota až 30% úbytku kapacity při 20 °C. Tento výrazný technologický handicap musela až do praktického nástupu technologií na bázi lithia komerčně vyvážit jejich ekologičnost. [1] [5] [22]

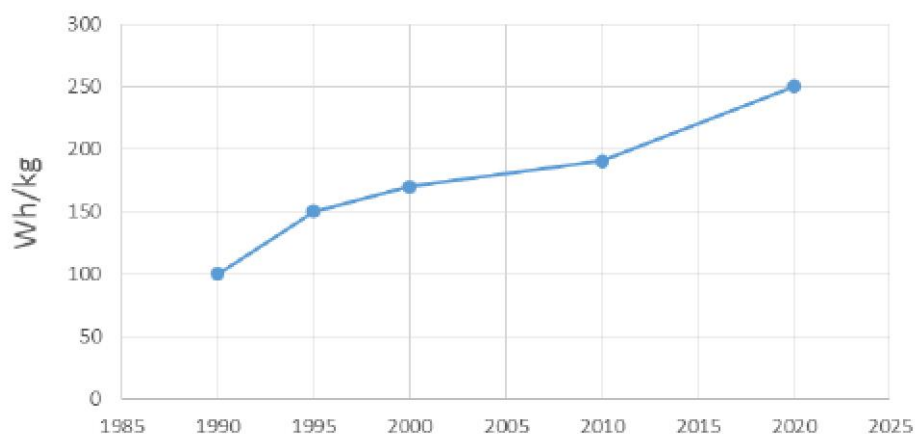
Fyzikální chemik jménem G. N. Lewis poprvé experimentoval s prvním lithiovým článkem už kolem roku 1912. Tento článek ovšem nebylo možné znovu nabíjet. V roce 1960 se vývoj přesunul do Bellových laboratoří. Nabíjecí články byli vyvíjeni až

v osmdesátých letech. Tenhle pokus ale nevyšel, protože články byli nebezpečné a snadno explodovaly. Kolem roku 1980 byla objevena technologie, která využívala oxidu kobaltu a lithia pro katodu (LiCoO_2). S tímto materiálem pro kladnou elektrodu nebyli baterie tolik nebezpečné. První funkční Li-ion akumulátory začala prodávat v roce 1991 firma Sony, která je zabudovala do kamery CCD-TR1 (viz obrázek 3) a o rok později i do mobilního telefonu Handyphone HP-211. Už v té době měli Li-ion akumulátory výborné vlastnosti. Jejich technologie používala LiCoO_2 pro kladnou elektrodu a ropný koks pro zápornou elektrodu. Japonská firma vytvořila vlastní verzi akumulátorů, což mělo velký úspěch ve světové produkci. Lithium je kov s velmi nízkou hustotou. Tyto akumulátory tak mají větší hmotnostní a objemovou energetickou a nižší samovybíjení (přibližně 1,5% za měsíc) než většina ostatních akumulátorů. Vnitřní odpor, samovybíjení a dlouhodobá životnost jsou nejvýznamněji ovlivněny technologickou kvalitou výroby, a to zejména elektrolytu. [1] [8]



Obrázek 3: Vzorek akumulátorů Sony [9]

Kapacita Li-ion akumulátorů se neustále zvyšuje (viz obrázek 4). Gravimetrická hustota energie se u těchto akumulátorů pohybuje okolo 200 Wh/kg. Tato hodnota je vyšší než u olověných, Ni-Cd i Ni-MH baterií. [1]



Obrázek 4: Vývoj kapacity Li-ion baterií [10]

Cena Li-ion akumulátorů klesla od roku 2010 do roku 2017 téměř na čtvrtinu. Od roku 2018 však cena opět roste. Díky tomu budou výrobci hledat akumulátor, který není tolik závislý na těžebních materiálech a také který bude mít větší kapacitu s menším objemem. Jedním z řešení by mohl být přechod na jiný materiál, například síru. Lithium-sírné akumulátory obsahují méně těžebních kovů, takže by se zjednodušila výroba a navíc je síra poměrně dostupný materiál. [11] [12]

3. AKUMULÁTORY

Akumulátor neboli sekundární článek je elektrochemické zařízení, které je schopno opakovaně uchovat a vydat elektrický náboj pomocí elektrochemických reakcí. V elektrolytu umožňují průchod elektrického proudu pohybující se nabitě částice. Anoda v kontaktu s elektrolytem začíná uvolňovat elektrony, které jsou vedeny vodičem směrem ke katodě. K vybití dojde tak, že mezi dvěma elektrodami, ponořenými v elektrolytu vzniká napětí. Připojíme-li k elektrodám elektrický odpor, začne protékat proud a dochází k přeměně chemické energie uložené v akumulátoru na elektrickou energii. Akumulátor se vybíjí. Aby došlo k nabíjení, je potřeba na článek přivést vnější napětí, které je větší než okamžité svorkové napětí akumulátoru. Průtokem proudu do akumulátoru probíhá nabíjení a ukládání energie do chemických reakcí. Nabíjení je opačným jevem vybití. [1] [2] [3]

3.1 Baterie

Baterie jsou elektrochemická zařízení, složená z článků, které jsou elektricky spojovány do celků. Spojení může být paralelní, sériové, nebo kombinované. Baterie přeměňují chemickou energii na energii elektrickou s vysokou účinností. Základem je elektrochemický článek, obsahující kladnou, zápornou elektrodu a elektrolyt. Články se dělí na primární a sekundární. Primární články lze použít pouze jednou, a pokud se vybijí, nedají se znovu nabít. Sekundární články se na rozdíl od primárních mohou zpětnou chemickou reakcí opět znovu dobít. Protože má jeden článek malé napětí, můžeme tyto články řadit sériově, čímž se sčítá napětí, nebo paralelně, čímž se sčítá kapacita v Ah. Naproti tomu kapacita baterie měřená ve Wh se sčítá vždy, při jakémkoli spojení článků a proto je výhodnější, je na první pohled zřejmé o jak (elektricky) velký akumulátor se jedná, aniž by bylo potřeba zjišťovat napětí (počet sériových článků). Nicméně v komerčním prostředí toto vyjádření kapacity používá na akumulátorech pouze firma Sony. [1] [2] [3]

3.1.1 Olověné akumulátory

Akumulátory se dělí na několik typů. Nejpoužívanější z nich jsou olověné akumulátory, které mají vysokou účinnost, spolehlivost a nízkou cenu. Bohužel mají nejméně příznivý poměr kapacity na jednotku hmotnosti. Toto je ale vyváжено velmi příznivou cenou a velmi malým vnitřním odporem, který umožňuje dodávat obrovské proudy. Tyto baterie se používají například jako spouštěcí zdroje u strojů se spalovacími motory. U těchto akumulátorů dochází jen k málo nežádoucím chemickým reakcím. Jednou z těchto nežádoucích reakcí je samovybíjení. Druhou a významnější reakcí je sulfatace elektrod. Vzniká během vybíjení akumulátoru a tvoří na elektrodách síran PbSO_4 . Tento síran je ve formě krystalů, které na sebe navazují další krystaly, a tím se zmenšuje elektricky účinná plocha elektrod. Akumulátoru se zvětšuje vnitřní odpor a zkracuje životnost. Předejít tomuto jevu se dá buď konstrukcí akumulátoru, anebo dobíjením a neponecháváním akumulátoru dlouhodobě ve vybitém stavu. Nevýhodou olověného akumulátoru je nízká gravimetrická hustota energie, která je přibližně 40 Wh/kg a také volumetrická hustota energie, která je 70 Wh/l. [1] [5]

Historicky prvním typem olověného akumulátoru je typ se zaplavenými elektrodami. Tento akumulátor je naplněn elektrolytem v kapalném stavu, na horní straně pouzdra jsou většinou šroubovací zátky, kterými se kontroluje stav elektrolytu a stav nabití akumulátoru. Elektrolytem je vodný roztok kyseliny sírové. Klíčová je hladina elektrolytu, která musí být udržována, aby nedošlo k defektu u akumulátorů. Akumulátor je tedy možno provozovat pouze ve vodorovné poloze. Stav nabití (množství uložené energie) je u tohoto typu nejsnáze identifikovatelný pomocí změření hustoty elektrolytu. U všech akumulátorů je dostatečně přesné a rychlé změření hodnoty uložené energie problematické. [1] [5]

Dále následovaly ve vývoji Pb akumulátorů jednak snahy zvětšit povrch elektrod a tím zvětšit kapacitu a jednak zbavit se nepraktického vodného roztoku kyseliny sírové. Podařilo se vyvinout akumulátory, které jsou označovány jako bezúdržbové. Buď mají elektrolyt vázaný v separátoru desek ze skelných vláken (AGM), anebo ve formě tixotropního křemičitého gelu. Tyto typy se někdy souhrnně označují zkratkou VRLA, což znamená Valve Regulated Lead Acid. Jde pouze o označení ventilové pojistky na tělese akumulátoru, která zabraňuje poškození při nestandardním režimu použití akumulátoru. Tyto typy lze většinou provozovat v jakékoli poloze nebo v náklonu. [1] [5]

3.1.2 Alkalické akumulátory

Dalším typem jsou alkalické akumulátory, které využívají zásaditého elektrolytu. Jejich výhodou je dlouhá životnost, rychlost nabíjení a také velká mechanická odolnost. Nevýhodou je větší cena než u olověných akumulátorů a taky menší energetická účinnost. Nejpoužívanějším druhem jsou nikl-kadmiové (Ni-Cd) a nikl-metalhydridové (Ni-MH) akumulátory. [1][5]

U Ni-Cd je kladná elektroda tvořena oxihydroxidem niklu a záporná elektroda je tvořena kadmíem. Tyto materiály nejsou rozpustné v elektrolytu, a proto mají elektrody dlouhou životnost a dlouhou skladovatelnost. Nevýhodou tohoto akumulátoru je nižší měrná kapacita a také využití kadmia. [1][5]

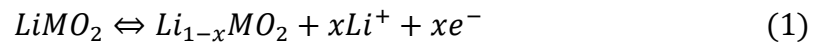
Druhým typem jsou Ni-MH akumulátory. Chemická reakce je podobná chemické reakci u Ni-Cd akumulátoru. Ni-MH však u záporné elektrody používají slitinu, která absorbuje vodík. Na rozdíl od Ni-Cd mají skoro dvojnásobnou kapacitu a také umějí dodávat relativně velký proud srovnatelný s Ni-Cd. Kladná elektroda je opět tvořena oxihydroxidem niklu, ale záporná místo kadmia využívá slitinu kovu, takže příliš nezatežují životní prostředí. Chemická reakce na kladné elektrodě je podobná chemické reakci Ni-Cd akumulátoru, přičemž oba akumulátory používají hydroxid nikelnatý. [1][5]

3.1.3 Lithno-iontové akumulátory

Lithno-iontový akumulátor je v současnosti jeden z nejpoužívanějších druhů akumulátorů. Tento druh akumulátoru je kvůli vysoké gravimetrické a volumetrické hustotě energie vhodný pro různá elektronická přenosná zařízení a také se využívá v elektromobilech. Lithno-iontové akumulátory používají jako aktivní hmotu interkalační materiály, které mohou do své krystalické mřížky přijmout ionty lithia. Na rozdíl od ostatních akumulátorů se ionty lithia pouze vmístí do krystalové mřížky materiálu a nereagují tak se samotným materiálem. Díky tomu nedochází k téměř žádné změně objemu a hlavně k žádným chemickým změnám. Ionty lithia (Li^+) se vlivem přiloženého napětí přesouvají z kladné elektrody na zápornou a naopak při vybíjení (viz obrázek 5). [1] [13] [14]

Chemické reakce jsou popsány v následujících rovnicích:

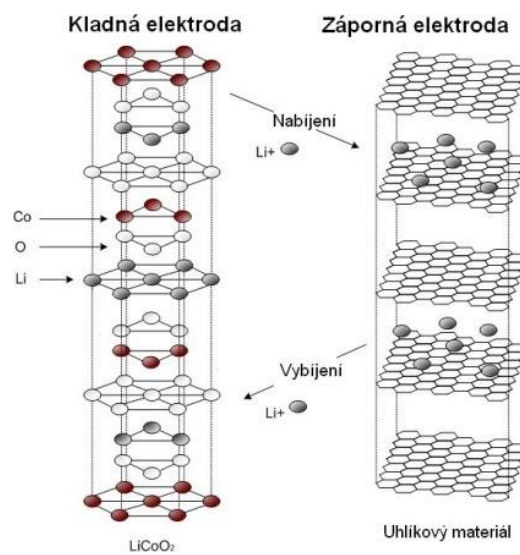
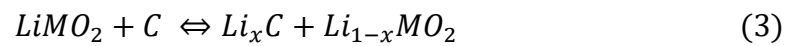
Chemická reakce na anodě



Chemická reakce na katodě



Celková chemická reakce



Obrázek 5: Princip funkce lithiového akumulátoru [14]

Kladná elektroda Li-Ion akumulátoru je nejčastěji vyrobena ze sloučenin lithia a oxidu kovu, například LiCoO_2 nebo LiMn_2O_4 a záporná elektroda je vyrobena z uhlíku ve formě grafitu. Elektrolyt je tvořen ze solí a rozpouštědel. Typické napětí akumulátoru je 3,7 V a při správném zacházení je možnost cyklus nabíjení opakovat až 1500krát. Baterie mají nízkou hmotnost, a jelikož neobsahují lithium v kovové formě, jsou i bezpečné. Jsou také nezávadné pro životní prostředí a téměř netrpí samovybíjením. Také jsou velice náchylné na přebíjení a podvybíjení, což se řeší řídicími obvody, které baterii včas odpojí, aby nedošlo k jejímu trvalému zničení. Další nevýhodou je vyšší cena těchto akumulátorů. Li-ion akumulátory jsou nejčastěji konstruovány buď v Cylindrical, Prismatic a nebo v Pouch pouzdrech, která jsou znázorněna na obrázku 6. [1] [2]



Obrázek 6: Cylindrical (nalevo) a Prismatic (uprostřed) a Pouch (napravo) pouzdro Li-ion akumulátorů [1][15]

4. MATERIÁLY PRO LI-ION AKUMULÁTORY

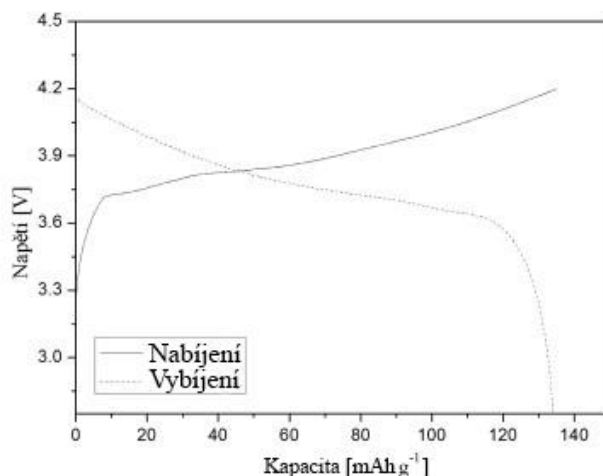
Materiály pro Lithno-iontové akumulátory musí splňovat určité parametry. Musí být dobře vodivé, musí umět pojmout velký počet iontů a také musí být schopné lithium uvolnit bez změny mřížky. Tyto materiály také musí být vhodné pro použití s ostatními materiály v akumulátoru, aby nedošlo například k rozpouštění elektrod v elektrolytu. [1]

4.1 Materiály kladné elektrody

Materiály, které tvoří kladnou elektrodu, mají různou strukturu. Jejich struktura je buď vrstvená, nebo trojrozměrná. Nejpoužívanějšími materiály pro kladné elektrody jsou LiCoO_2 , LiFePO_4 nebo $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. [1]

4.1.1 Materiál LiCoO_2

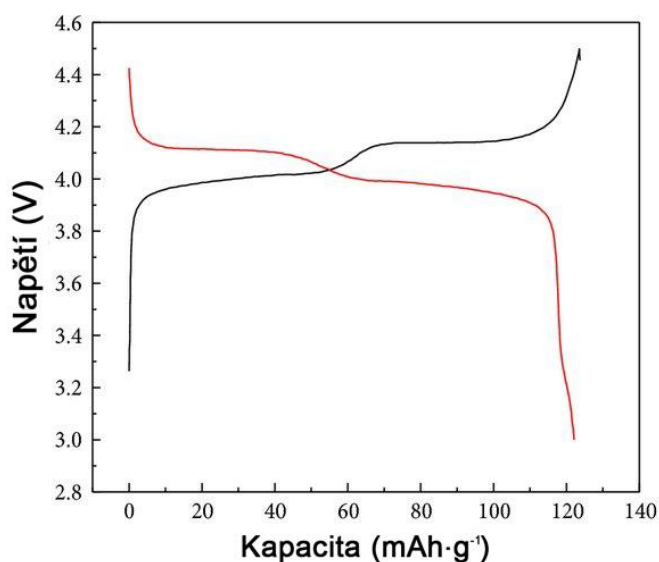
Oxid kobalto lithný (LiCoO_2) je jedním z nejpoužívanějších typů materiálů pro kladnou elektrodu. Tento typ materiálu má vrstvenou strukturu a jeho napětí proti lithiu se pohybuje okolo 3,88 V. Kapacita tohoto materiálu je kolem 140 mAh/g, i když teoretická kapacita se pohybuje až k 274 mAh/g. Vybíjecí a nabíjecí charakteristiku lze pozorovat na obrázku 7. Výhodou tohoto materiálu je velká měrná energie a nevýhodou je jeho vysoká cena kvůli kobaltu, krátká životnost, jelikož se při cyklování poškozuje struktura materiálu. Další nevýhodou je nízká zatížitelnost, protože se při větším zatížení vzniknou defekty ve struktuře materiálu. Dále tento materiál není určen pro používání ve vysokých teplotách, neboť při vysokých teplotách začne vlivem chemické reakce akumulátor vytvářet teplo, což může vést až k jeho poškození. [1] [5]



Obrázek 7: Vybíjecí a nabíjecí charakteristika LiCoO_2 [16]

4.1.2 Materiál LiMn_2O_4

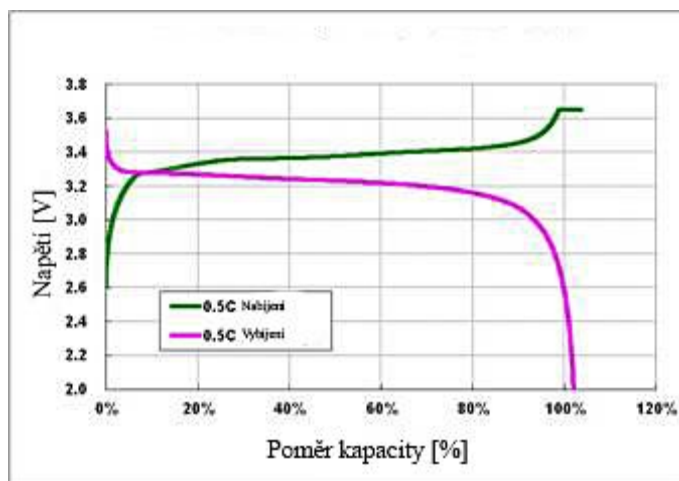
Tento materiál má oproti ostatním jmenovaným řadu výhod. Především není škodlivý pro životní prostředí, má vysokou hustotu energie. Další výhodou je jeho nízká cena a vysoká teplotní stabilita, avšak při teplotě vyšší než $50\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k rozpuštění manganu v elektrolytu, což snižuje jeho kapacitu. Tomuto materiálu také klesá kapacita, pokud je skladován v nenabitém stavu. Napětí vůči lithiu má $4,1\text{ V}$ a reálná kapacita tohoto materiálu je 120 mAh/g a teoretická kapacita je 148 mAh/g . V případě využití plného potenciálového rozsahu v potenciálovém okně od 3 do $4,2\text{ V}$ je teoretická kapacita 148 mAh/g . Vybíjecí a nabíjecí charakteristiku lze pozorovat na obrázku 8. Tento materiál má spinelovou strukturu. Ionty lithia se proto vnořují do sítě kanálů. [1] [5]



Obrázek 8: Vybíjecí a nabíjecí charakteristika LiMn_2O_4 [17]

4.1.3 Materiál LiFePO_4

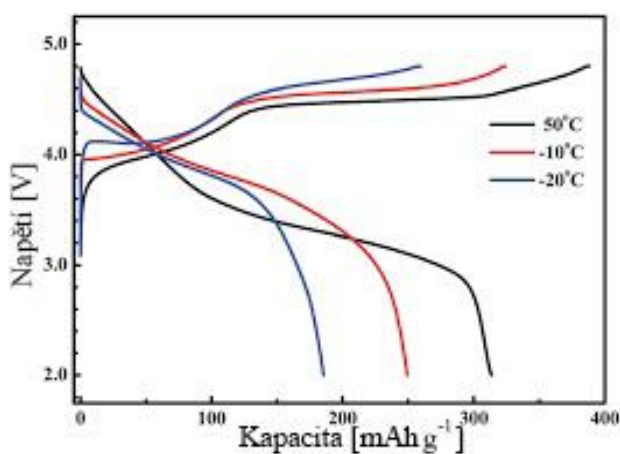
LiFePO_4 je materiál, který má stejnou kapacitu i po vyšším počtu cyklů nabití a vybití. Tento materiál je tedy poměrně stabilní díky svojí olivínové struktuře. Není příliš drahý, má dlouhou životnost a nezatěžuje životní prostředí. Nevýhodou je však nízká vodivost, což se dá vyřešit nanesením uhlíku na povrch tohoto materiálu. Napětí vůči lithiu je u tohoto materiálu přibližně $3,4\text{ V}$. Teoretická kapacita je 170 mAh/g , reálná však kolem 150 mAh/g . Vybíjecí a nabíjecí charakteristiku lze pozorovat na obrázku 9. [1] [5]



Obrázek 9: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika LiFePO_4 [18]

4.1.4 Materiál $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

Tento materiál je také označován jako NMC. Má lepší elektrochemické vlastnosti, tepelnou odolnost, má větší kapacitu a celkově jsou mnohem stabilnější než LiCoO_2 . Jeho nevýhodou je vyšší cena díky kobaltu oproti LiMn_2O_4 . Teoretická kapacita tohoto materiálu je 274 mAh/g. Běžně dosažitelná kapacita se však pohybuje okolo 160 mAh/g. Napětí vůči lithiu má 3,7 V. Vybíjecí a nabíjecí charakteristiku lze pozorovat na obrázku 10. [1] [5]



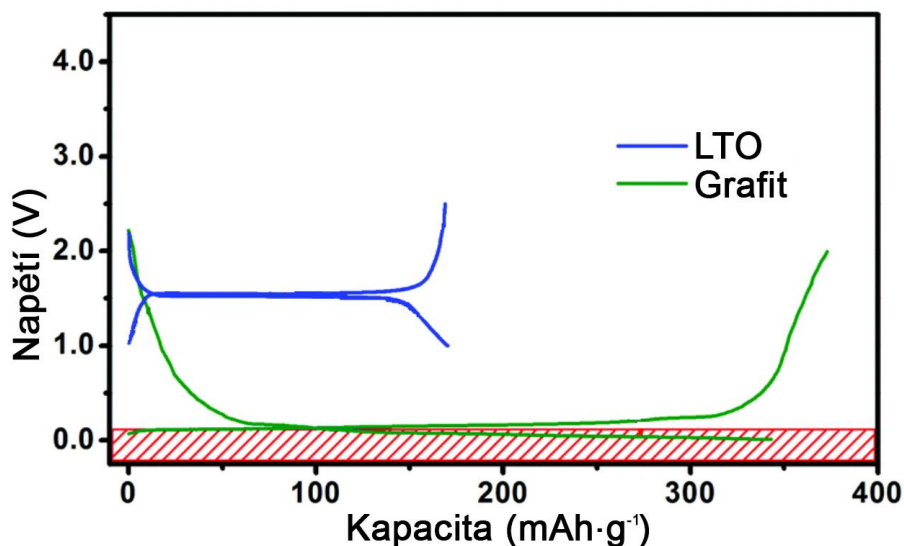
Obrázek 10: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ při různých teplotách [19]

4.1.5 Materiály pro záporné elektrody

V minulosti bylo používáno kovové lithium jako materiál pro zápornou elektrodu. Kovové lithium ale bylo nestabilní, a tak se kvůli bezpečnosti začaly používat různé typy uhlíků. Tyto materiály jsou stabilnější a mají vysokou kapacitu. Materiály musí být bezpečné a měly by vydržet mnoho nabíjecích a vybíjecích cyklů. [1]

Jedním z nejrozšířenějších materiálů je grafit. Ten má skvělou elektrickou vodivost a je odolný při vysokých teplotách. Teoretická kapacita grafitu je však pouze 372 mAh/g oproti lithiu, které má kapacitu 3862 mAh/g, ale na rozdíl od kovového lithia je o mnoho bezpečnější. Jeho napětí proti lithiu je v rozmezí 0 – 0,25 V. Grafit se dělí na dvě skupiny, syntetický a přírodní. Přírodní grafit je levnější než grafit syntetický, protože čištění přírodního grafitu je levnější než výroba syntetického grafitu. [1] [5]

Druhým rozšířeným typem materiálu pro zápornou elektrodu je LTO (Oxid titano lithný). Tento materiál má velkou proudovou zatížitelnost, takže se dá velmi rychle nabíjet a vybíjet. Zásadní nevýhodou je ale vysoká cena oproti grafitu. LTO má teoretickou kapacitu 175 mAh/g. Jeho napětí proti lithiu je 1,55 V. Porovnání grafitu a oxidu titano lithného lze vidět na obrázku číslo 11. [1] [5]



Obrázek 11: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika Grafitu a LTO [23]

4.1.6 Elektrolyty

Elektrolyty jsou iontově vodivé a slouží k přenosu iontů mezi elektrodami. Neměly by měnit své vlastnosti při vysoké teplotě nebo při vysokém napětí a měly by být bezpečné. Dělí se na kapalně, gelové nebo keramické. Vznikají obvykle rozpouštěním iontových sloučenin v rozpouštědlech.

V elektrolitu je například LiPF_6 (Lithium hexafluorofosfát) společně s dalšími přísadami. Přísady v elektrolitu zvyšují teplotní stabilitu a chrání zápornou elektrodu proti samovolnému vybíjení a rozpouštění. [1]

5. SEPARÁTORY

Stejně, jako zatím neexistuje baterie, která by poskytovala optimální výkon při všech provozních podmínkách, neexistuje ani ideální separátor pro všechny typy baterií. Separátor zabraňuje přímému kontaktu elektrod a zároveň udržuje elektrolyt. Jeho hlavní funkcí je udržet kladné a záporné elektrody odděleně, aby nedošlo ke zkratům a současně udržovat elektrody blízko u sebe, kvůli kompaktnosti a vnitřní rezistivitě. Proto by měl separátor být dobrý izolátor. Zároveň však musí umožnit rychlý přesun iontových nosičů náboje. Separátor musí být odolný proti elektrolytu, aby nedošlo k jeho degradaci, a musí být mechanicky, chemicky i rozměrově stabilní. Tloušťka separátorů se pohybuje mezi 10–30 μm . Separátory jsou buď uloženy mezi elektrodami, nebo jsou navinuté na elektrodách. V poslední době došlo k rozvoji pevných a gelových elektrolytů. Tyto elektrolyty kombinují elektrolyt a separátor do jedné složky. [2] [15] [20]

Separátory hrají klíčovou roli ve všech bateriích. Vhodně zvolený typ separátoru může zvýšit hustotu výkonu, prodloužit celkovou životnost baterie a také zvýšit počet nabíjecích cyklů. Kvůli velkému počtu požadavků se u separátorů používá kompromisní řešení v jejich tloušťce a použitém materiálu. Dělení separátorů závisí na jejich fyzických a chemických vlastnostech. Mohou být lisované, tkané, netkané, lepené, papírové, laminátové nebo mikropórovité. [2] [15] [20]

Separátor si můžeme představit jako membránu mezi elektrodami. Historicky se používalo mnoho druhů bateriových separátorů od potravinářských střívek, cedrových plátek, celulózaných papírů, celofánů, různých druhů pěn až po membrány na základě polymerních materiálů (viz obrázek 12). Kvůli vysoké teplotě a bezpečnosti se v současnosti používají třívrstvé separátory, které se skládají z dvou vrstev polyetylenu, mezi kterými je vložena vrstva polypropylenu.



Obrázek 12: Separátor používaný v bateriích [2]

Separátory jsou vyráběné suchým nebo mokřým procesem. Mokřý proces je podobný výrobě papíru. Při tomto procesu je smíchána kapalina tvořená uhlíkem a vodíkem nebo materiálů s nízkou hmotností molekul s polyethylenovou pryskyřicí. Následná směs je zahřívána a roztavena. Z následné hmoty jsou vytvořeny listy pomocí rozpouštědel. Vlastnosti takto vytvořeného separátoru lze měnit různou kombinací rozpouštědel. Tyto separátory mají dobré mechanické vlastnosti. Suchý proces spočívá v tom, že je roztavena polyethylenová pryskyřice, která je následně zalisovaná do fólie. Tato fólie je následně roztahována k vytvoření mikropórů. V suchém procesu se nepoužívají rozpouštědla. Výsledná pevnost v tahu je poměrně nízká. Vytvořené separátory mokrou i suchou metodou, jsou následně rozřezány na požadované velikosti. Při výrobě čím dál tenčích separátorů může manipulace s těmito separátory výrazně ovlivnit jejich výslednou kvalitu. [2] [15] [20]

Lithno-iontové baterie jsou v poslední době preferovaným zdrojem energie pro většinu přenosné elektroniky kvůli vyšší hustotě energie, vyššímu provoznímu napětí, a hlavně zanedbatelnému samovybíjení v porovnání s Ni-Cd a Ni-MH. V devadesátých letech potřebovala firma Sony nové separátory, které by měly mít dobré mechanické a elektrické vlastnosti, ale také vyšší bezpečnost kvůli tepelnému zatížení. V současnosti jsou nejvíce rozšířené separátory mikropórovité z polyetylenu a polypropylenu, které mají tloušťku menší než 25 μm . Byly vytvořeny i netkané materiály pro Li-ion baterie, ale nebyly příliš akceptovány, kvůli obtížnosti výroby tenkých materiálů s velkou pevností. [2] [15] [20]

Pro separátory v Li-ion bateriích je důležitým parametrem tloušťka. Separátory by měly být tenčí než 30 μm , jelikož tenčí separátory zabírají méně místa, a proto dovolují použití delších elektrod. Použití delších elektrod zvýší kapacitu baterie. Dalším důležitým parametrem pro separátory použité v Li-ion bateriích je propustnost. Separátory by za normálních podmínek neměly omezit výkon baterie. Také by separátory měly být tepelně, chemicky a prostorově stabilní a měly by být pevné v tahu. Důležitou vlastností separátorů je také porozita. Separátory musí mít dostatečnou hustotu pórů, aby uchovali elektrolyt kvůli pohybu iontů mezi elektrodami. Klíčová je také velikost pórů. Současné separátory však mají nízkou pórovitost a malou teplotní odolnost. Kvůli horší smáčivosti se elektrolyt těžko nasákne do separátoru, což může snížit kapacitu akumulátoru. Problém se smáčivostí by mohly vyřešit separátory vyrobené z nanovláken. [2] [15] [20]

Současný trh vyžaduje stále lepší baterie, a protože jejich produkce stále roste, roste také produkce separátorů. Na globálním trhu jsou neznámějšími dodavateli: [24]

- | | |
|----------------------------|--|
| • ASAH KASEI | - zaměření na chemii |
| • Cangzhou Mingzhu Plastic | - dodání potrubních systémů a separátorů |
| • Celgard | -vyvíjení separátorů s vysokým výkonem |
| • Dreamweaver | - práce v oblasti dopravy |

6. VYTVOŘENÍ ČLÁNKŮ

V praktické části bylo vytvořeno pět článků s různými druhy separátorů. Pro porovnání byla u všech článků použita elektroda s aktivním materiálem LiFePO_4 .

6.1 Vytvoření elektrod

Jako první byla vytvořena elektrodová pasta. Pasta byla tvořena z 80 % aktivním materiálem LiFePO_4 , 10 % pojivem PVDF (polyvinylidene fluoride), 10 % vodivým uhlíkem (Super P) a rozpouštědlem NMP (N-Methyl Dipyrolidione). Pasta byla tvořena 0,4 g směsí všech materiálů a 2 ml rozpouštědla.

Při výrobě pasty bylo nejprve smícháno pojivo s rozpouštědlem. Pomocí magnetické míchačky se tato směs zamíchala, a následně do ní byl přidán vodivý materiál. Směs se poté opět zamíchala. Po dobrém promíchání byl do směsi přidán aktivní materiál a směs se nechala znovu míchat dalších 24 hodin.

Jakmile byla směs řádně zamíchána, byla nanесena na hliníkovou elektrodovou fólii, která byla umístěna na sklíčku. Proces nanесení probíhal tak, že se pomocí lžičky nanесla pasta na fólii do řádku. Následně byla pasta roztažena po celém povrchu fólie pomocí kovové tyče, která vytvořila rovnoměrnou 200 μm vysokou vrstvu. Takto nanесená vrstva byla umístěna do sušárny na 24 hodin.

Po uschnutí vrstvy, z ní byli vyseknuty jednotlivé elektrody. Vysekávání elektrod proběhlo pomocí výsečnicku o průměru 18 mm a malého lisu. Po vyseknutí byli ještě všechny elektrody zalisovány tlakem 650 kg/cm^2 . Po zalisování se elektrody dali opět na 24 hodin sušit do sušárny v rukavicovém boxu.

6.2 Sestavení měřící cely

Když byli elektrody usušené, bylo z nich vytvořeno pět článků s různými separátory. K tomu byla použita měřící cela typu EL-Cell EC-Std. Nejprve byl těsnící kroužek celý omotan fólií, aby lépe těsnil, a poté byli všechny části cely společně s pinzetami, skalpelem, výsečnickem, Petriho miskami a stojánkem vloženy do rukavicového boxu s ochrannou atmosférou. Jako záporná elektroda bylo použito lithium vyseknuté výsečnickem o průměru 18 mm.

Uvnitř boxu byla cela vytvořena tak, že se nejprve vyseklo lithium, které se pomocí skalpelu očistilo a vložilo naspod cely. Na Lithium byl vložen jeden druh separátoru, který byl pomocí pipety zakápnut 135 μ l elektrolytu EC (ethylenkarbonát) : DMC (dimethylkarbonát) v objemovém poměru 1:1 s jednomolární LiPF_6 (lithium hexafluorofosfát). Následně byla na separátor vložena kladná elektroda. Složená cela byla vložena do stojánku a vytažena z boxu.

6.3 Použité druhy separátorů

Při výrobě vzorků bylo použito pět druhů separátorů:

- Celgard 2400
- Celgard 3401
- Separion S240P20
- Treofan
- Skleněný separátor

6.3.1 Celgard 2400

Celgard 2400 je 25 μ m tlustý, mikroporézní vícevrstvý separátor vyrobený z polypropyleny. Používá se převážně při nízké teplotní zátěži u lithiových baterií. Má velkou odolnost proti kyselinám a dalším chemikáliím. Poskytuje odolnost proti oxidaci při cyklickém nabíjení a vybíjení. Velikost pórů má 0,043 μ m a porozitu 41 %. Fotografie separátoru je na obrázku 13. [25]



Obrázek 13: Celgard 2400 [25]

6.3.2 Celgard 3401

Celgard 3401 je stejně jako Celgard 2400, 25 μm tlustý, mikroporézní vícevrstvý separátor vyrobený z polypropylenu, který má navíc na povrchu aktivní látku, určenou k rychlému smáčení. Má rovnoměrnou strukturu pórů, s vysokou chemickou a tepelnou stabilitou i při vysokých teplotách. Poskytuje také odolnost proti oxidaci při cyklickém nabíjení a vybíjení. Velikost pórů separátoru Celgard 3401 se pohybuje okolo 0,043 μm . Jeho porozita je 41 %. Snímek tohoto separátoru je na obrázku 14. [25]



Obrázek 14: Celgard 3401 [25]

6.3.3 Separion S240P20

Separion S240P20 od firmy Litarion je 21 μm tlustý, jednovrstvý keramický (Al_2O_3) separátor vložený do netkané textilie (PET). Má velkou tepelnou stabilitu a velmi nízké srážení a také výbornou smáčivost pro uhlíková rozpouštědla. Jeho porozita se pohybuje okolo 48 %. Tento separátor je zachycený na obrázku číslo 15. [26]



Obrázek 15: Separion S240P20 [26]

6.3.4 Treofan

Treofan je 20 μm tlustý, vysoce porézní separátor vyrobený z nanostrukturované polypropylenové sítě. Jeho pórovitost je větší než 60 %. Používá se u lithium-iontových baterií a má zvýšenou teplotní stabilitu. Díky tomu je vhodný pro použití v elektromobilitě. Separátor Treofan je na obrázku 16. [27]



Obrázek 16: Treofan [27]

6.3.5 Filtrační papírky ze skleněných mikrovláken Z4

Filtrační papírky ze skleněných mikrovláken jsou vyrobeny z borosilikátového skla bez pojiv. Mají vysokou teplotní odolnost a tloušťku 120 μm . Fotografie tohoto vzorku je na obrázku 17. [28]



Obrázek 17: Filtrační papírky ze skleněných mikrovláken Z4 [28]

7. MĚŘENÍ ČLÁNKŮ

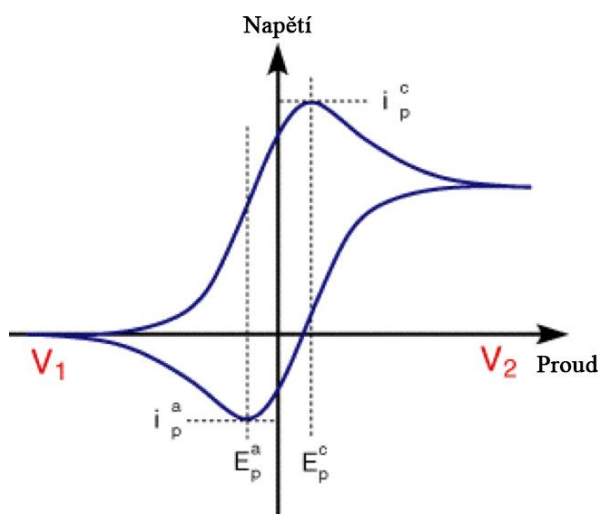
Články byli připojeni k měřicímu zařízení a testovány pomocí EIS (impedanční spektroskopie), CV (Cyklické voltametrie) a GCPL (Galvanostatického cyklování). Vyhodnocování měření probíhalo za pomoci počítače se softwarem ECE-lab.

7.1 Galvanostatické cyklování

Tato metoda slouží k analyzování materiálu pro kladnou a zápornou elektrodu v provozních podmínkách. Funguje tak, že mezi elektrodami prochází proud. Během nabíjení a vybíjení je zaznamenáván potenciál článku. Pomocí této metody lze zjistit vlastnosti materiálu, jako je například kapacita, stabilita článku, samovybíjení a cyklovatelnost. Touto metodou lze také sledovat vliv teploty a vlhkosti na parametry testovaného materiálu. [29]

7.2 Cyklická voltametrie

U této metody je zkoumaná proudová odezva vzorku při změně přiloženého napětí. Princip metody spočívá v tom, že je na sledovanou elektrodu přiveden počáteční potenciál, který je zvyšován až po zlomový potenciál. Následně je potenciál zase snižován až po konečný. Tento cyklus se nazývá dopředný a zpětný scan. Počáteční potenciál by měl být shodný s potenciálem konečným. Výsledkem této metody je voltamogram, který ukazuje voltamérovou charakteristiku, tedy závislost proudu na vloženém napětí. [30]



Obrázek 18: Příklad voltamogramu [22]

7.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je metoda, při které se elektroda popíše náhradním elektrickým obvodem. U střídavého signálu se při zvyšování frekvence od jednotek Hz po jednotky MHz chovají prvky v náhradním obvodu rozdílně, a tak lze zjistit vlastnosti elektrody. Výstupem EIS je většinou graf, který popisuje závislost reálné a imaginární složky celkové impedance obvodu. Reálná složka je frekvenčně nezávislá, a imaginární složka je frekvenčně závislá. [31]

7.4 Elektronový mikroskop SEM

Rastrovací elektronový mikroskop SEM funguje tak, že je na místo vzorku zaměřen úzký paprsek elektronů. Jak se paprsek pohybuje řádek po řádku po vzorku, mění se úroveň signálu různých detektorů. Rozlišují se čtyři skupiny elektronů: zpětně odražené elektrony, které poskytují informaci o materiálu a topografii vzorku, sekundární elektrony které taktéž poskytují informaci o topologii vzorku, augerovy elektrony a primární elektrony. Z této změny je pak sestaven výsledný obraz. [32]

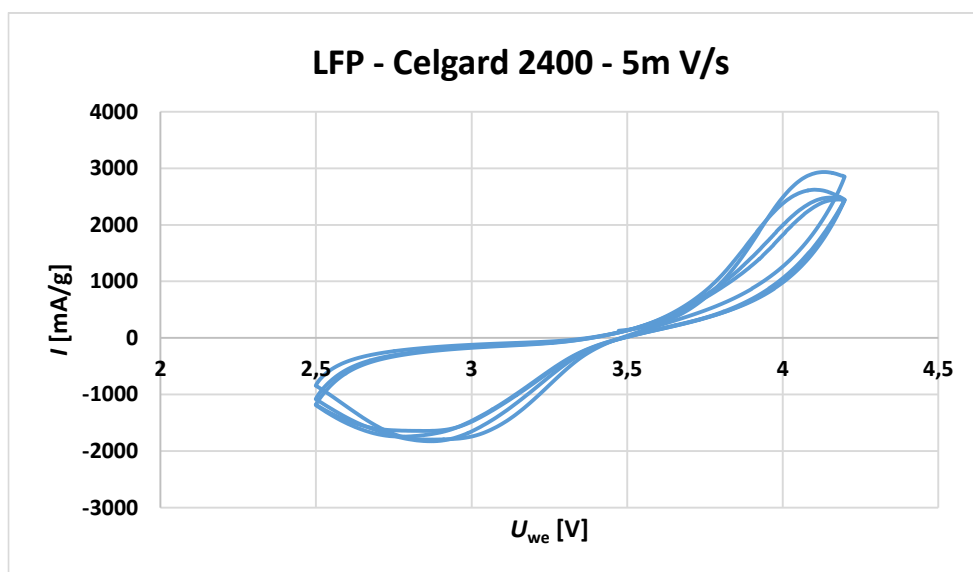
8. VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Pomocí výše popsaných metod měření bylo charakterizováno pět článků se separátory Celgard 2400, Celgard 3401, Treofan, Separion S240P20 a separátor ze skleněných vláken. Z výsledků měření byli následně vytvořeny grafy, které byli mezi sebou porovnány.

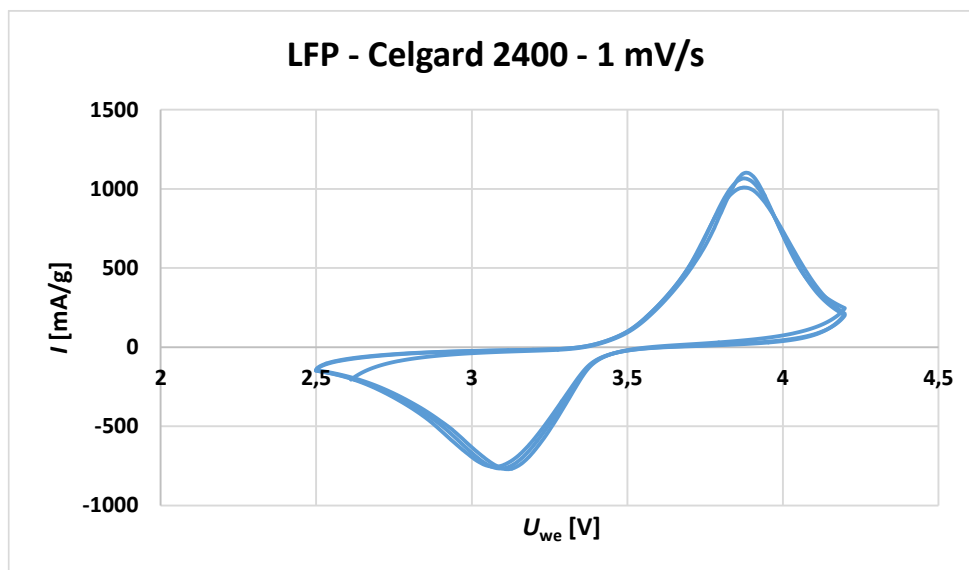
8.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie zkoumaná proudová odezva vzorku při změně přiloženého napětí. Výsledkem této metody je takzvaný voltamogram. Rychlost měření u této metody byla 0,5 mV/s, 1 mV/s a 5 mV/s.

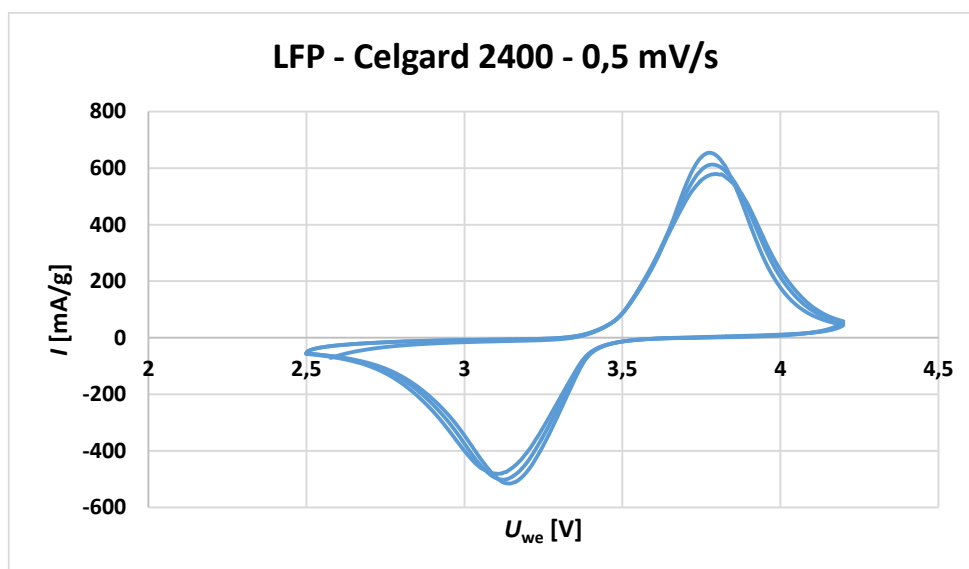
Výsledek Cyklické voltametrie pro všechny měřené rychlosti u separátoru Celgard 2400 je zobrazen na obrázcích 19 – 21.



Obrázek 19: Voltamogram u separátoru Celgard 2400, rychlost měření 5 mV/s



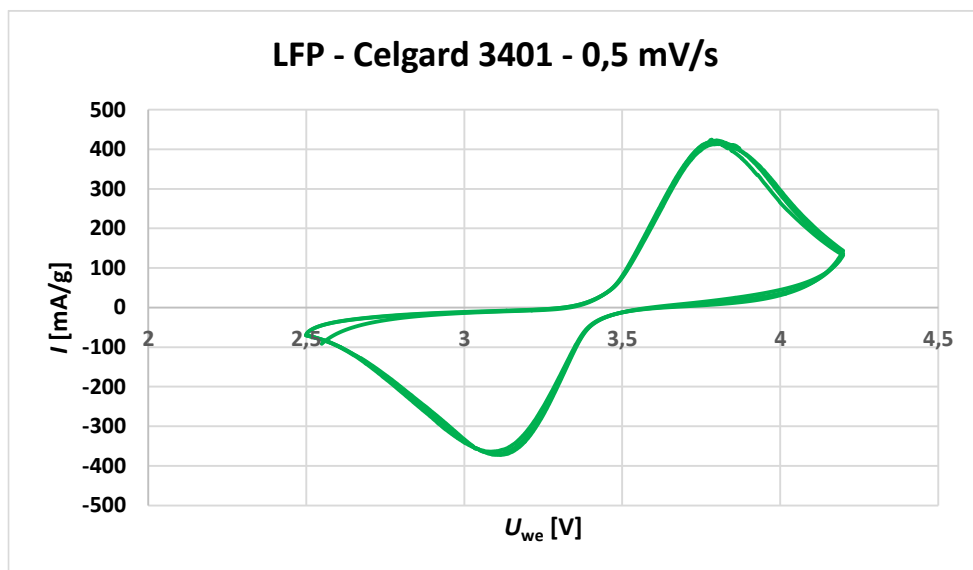
Obrázek 20: Voltamogram u separátoru Celgard 2400, rychlost měření 1 mV/s



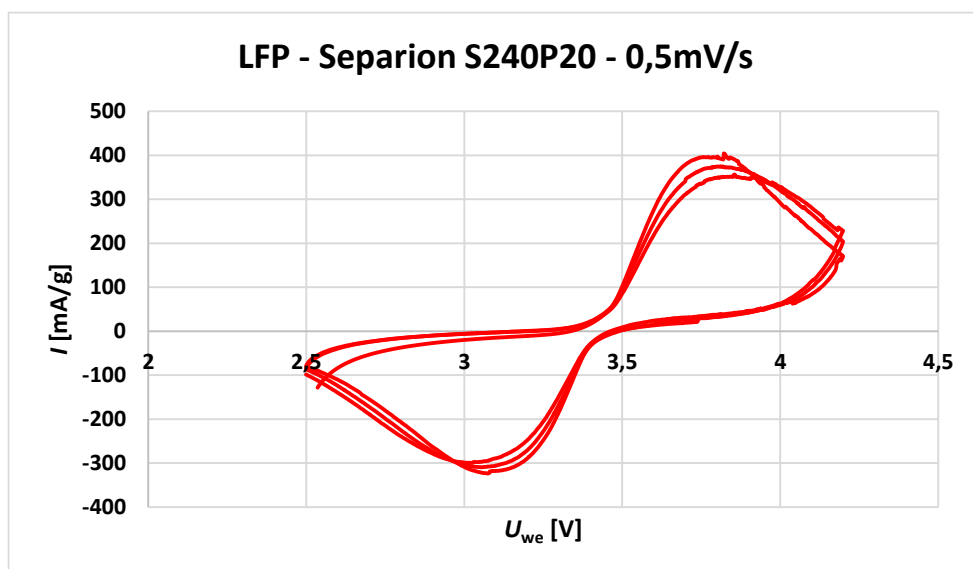
Obrázek 21: Voltamogram u separátoru Celgard 2400, rychlost měření 0,5 mV/s

Jak lze pozorovat na obrázcích 19, 20 a 21, při větší rychlosti není tak velká přesnost vykreslení grafu, což je dáno pomalejší kinetikou probíhané reakce. Proto je pro další separátory uveden pouze graf s rychlostí měření 0,5 mV/s.

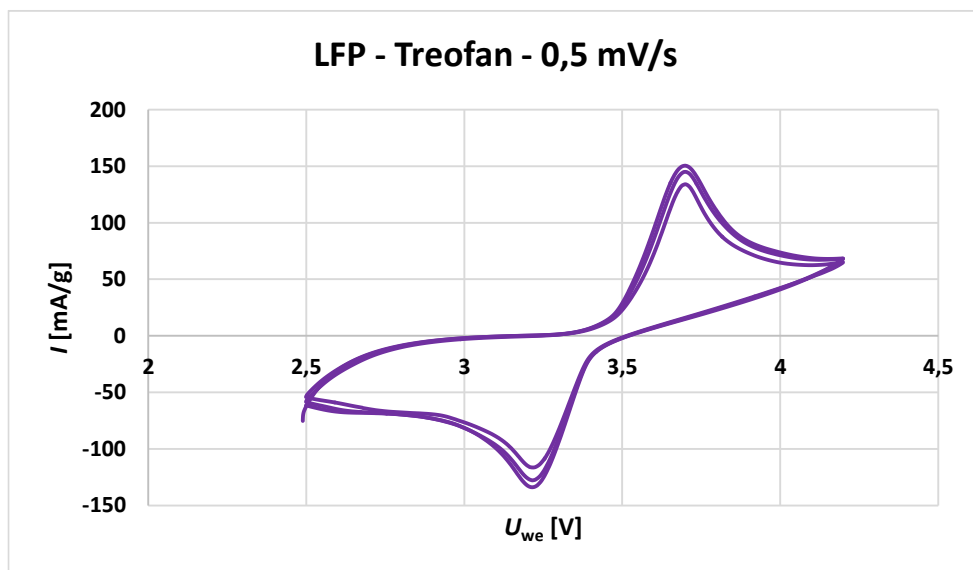
Výsledek Cyklické voltametrie pro rychlost měření 0,5 mV/s u separátoru Celgard 3401 je zobrazen na obrázku 22. U separátoru Separion S240P20 je zobrazen na obrázku 23. U separátoru Treofan je zobrazen na obrázku 24 a u separátoru ze skleněných vláken typu Z4 je zobrazen na obrázku 25.



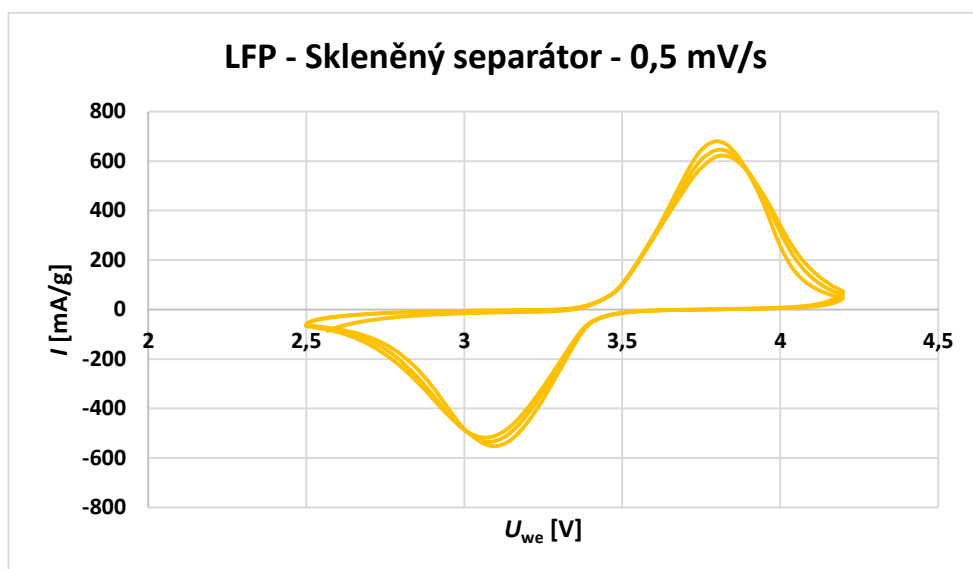
Obrázek 22: Voltamogram u separátoru Celgard 3401, rychlost měření 0,5 mV/s



Obrázek 23: Voltamogram u separátoru Separion S240P20, rychlost měření 0,5 mV/s



Obrázek 24: Voltamogram u separátoru Treofan, rychlost měření 0,5 mV/s



Obrázek 25: Voltamogram u skleněného separátoru, rychlost měření 0,5 mV/s

Jak lze je možné spatřit na grafech, nejvyšší hodnoty proudu má článek se skleněným separátorem. Tento článek má i nejostřejší píky. Článek se separátorem Treofan se chová nestandardně a dosahuje nejmenších hodnot proudu. Voltamogram u Separionu je velmi roztřesený. Také lze pozorovat, že jsou kladné a záporné části u všech vzorků téměř souměrné.

Z dat uvedených v tabulce 1 vidíme, že nejvyšší katodický a anodický proud byl dosažen při rychlosti skenu 0,5mV/s u vzorku se skleněným separátorem. Skoro stejné hodnoty byli i u vzorku se separátorem Celgard 2400. Nejmenší hodnoty pak měli vzorky se separátory Treofan a Separion.

Tabulka 1: Anodické a katodické proudy pro všechny vzorky

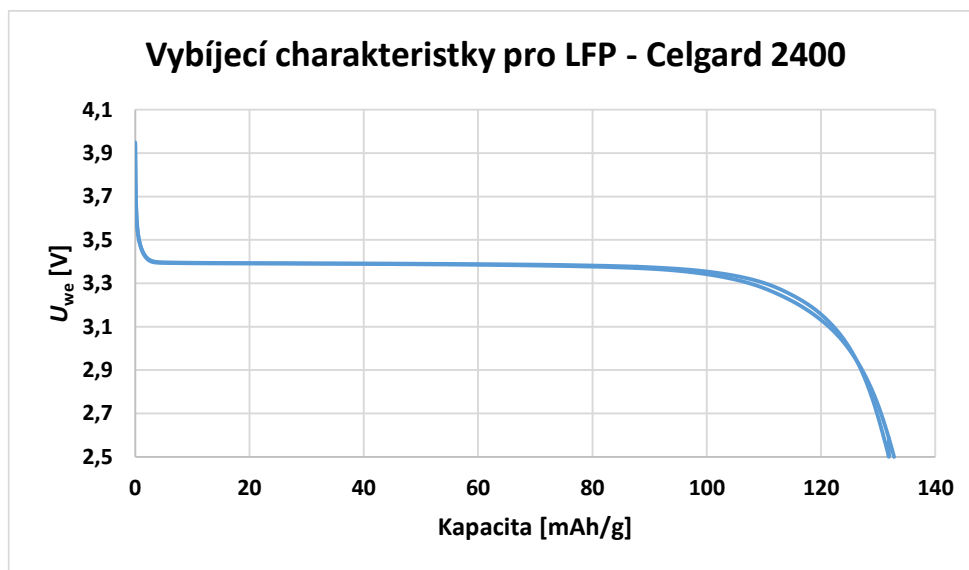
Použitý separátor	0,5 mV/s [mA/g]		1 mV/s [mA/g]		5 mV/s [mA/g]	
	i_{pc}	i_{pa}	i_{pc}	i_{pa}	i_{pc}	i_{pa}
Celgard 2400	-515	654	-771	1102	-1065	2764
Celgard 3401	-373	424	-477	610	-911	1530
Separion S240P20	-290	385	-468	1356	-728	1686
Treofan	-108	142	-113	172	-135	270
Skleněný separátor	-541	672	-801	1104	-1382	3228

8.2 Galvanostatické cyklování

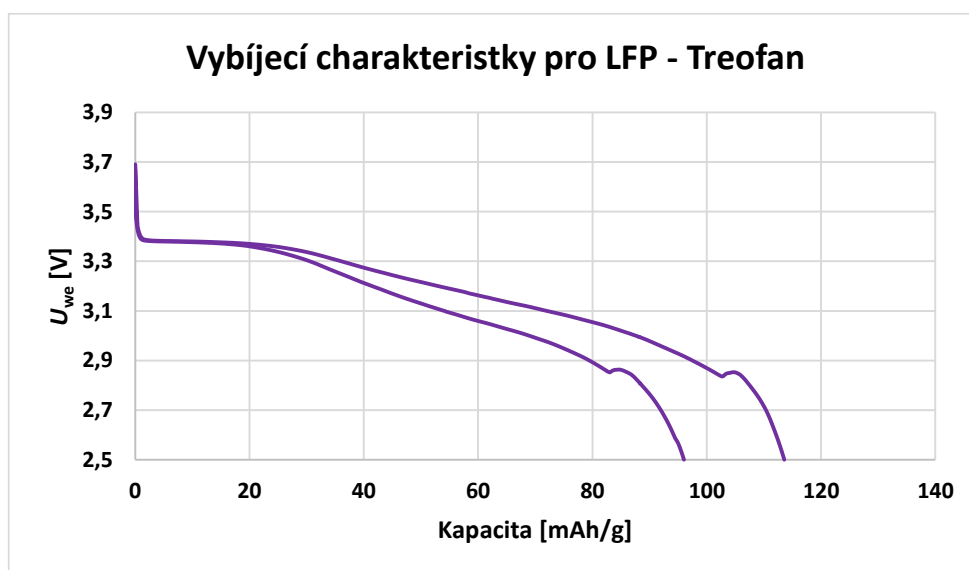
U této metody článkem prochází proud a je sledováno napětí jako funkce času. Nejprve proběhli dva cykly při předpokládané kapacitě 120 mAh/g proudem 0,2 C. Z výsledků tohoto měření byla zjištěna reálná kapacita a proběhlo 20 cyklů proudem 0,5 C a 20 cyklů proudem 1 C při této kapacitě.

8.2.1 Vybíjecí charakteristiky

Na obrázku 26 lze vidět vybíjecí charakteristiky pro článek se separátorem Celgard 2400. Podobné grafy vyšli i pro ostatní vytvořené články. Treofan se ale od ostatních výrazně lišil tím, že má strmější pokles napětí při vyšší kapacitě, a při druhém cyklu se hodnota reálné kapacity výrazně liší od té první, jak je vidět na obrázku 27. Také je možno pozorovat určitý skok při napětí 2,9 V. Hodnoty všech vzorků jsou uvedeny v tabulce 2.



Obrázek 26: Příklad vybíjecí charakteristiky pro článek se separátorem Celgard 2400



Obrázek 27: Odlišná vybíjecí charakteristika pro článek se separátorem Treofan

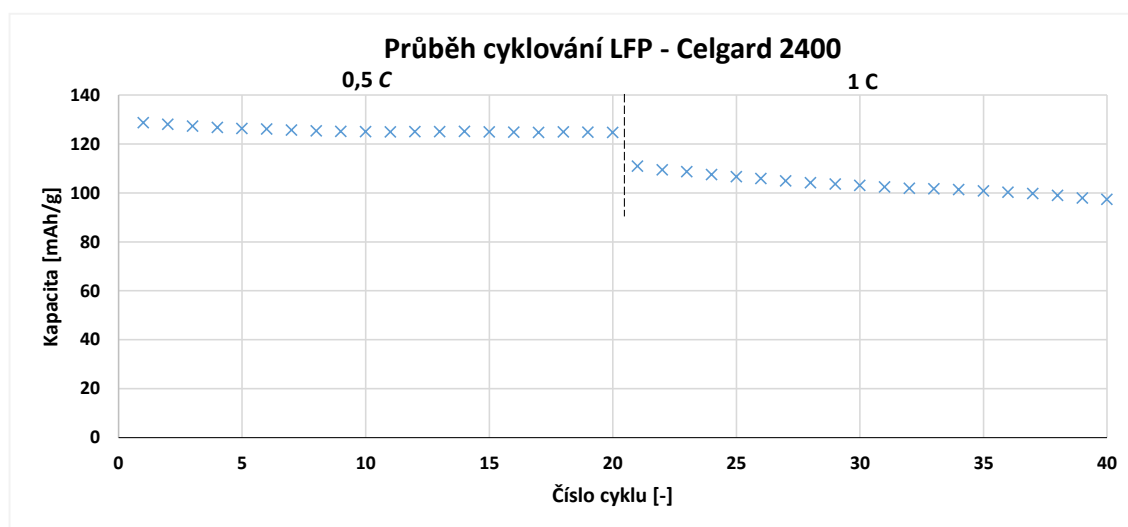
V tabulce 2 je uvedeno, že nejvyšší kapacity dosáhla cela s klasickým separátorem, což odpovídá výsledkům z CV, kde cela dosáhla nejvyššího proudu. Naopak nejmenší kapacity dosáhl vzorek se separátorem Treofan, což také odpovídá výsledkům z CV, kde vzorek dosáhl nejmenšího proudu.

Tabulka 2: Hodnoty reálné kapacity u měřených vzorků

Použitý separátor	Reálná kapacita [mAh/g]
Celgard 2400	133
Celgard 3401	135
Separion S240P20	130
Treofan	114
Skleněný separátor	150

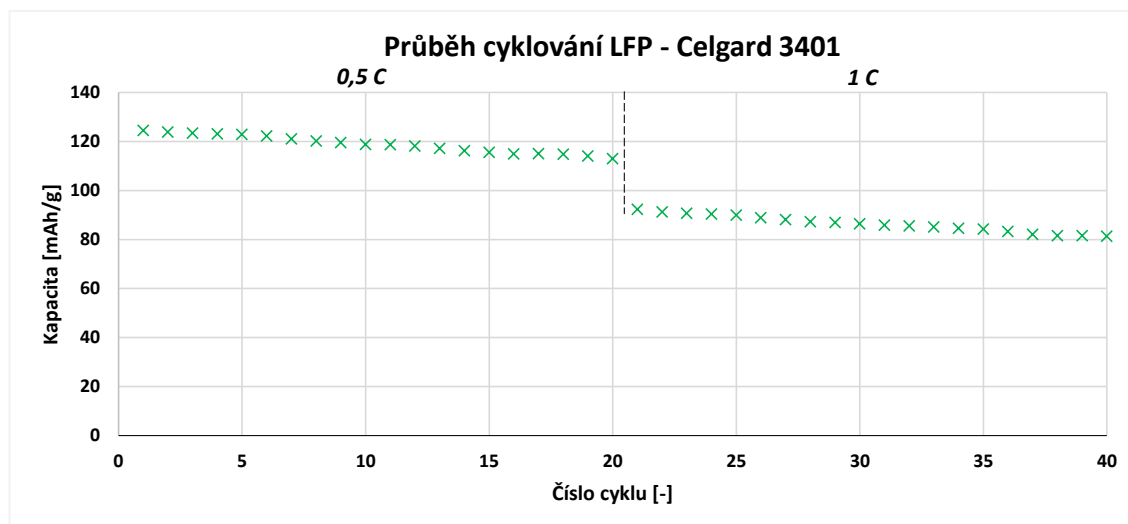
8.2.2 Dlouhodobé cyklování

Výsledek dlouhodobého Galvanostatického cyklování pro separátor Celgard 2400 je zobrazen na obrázku 28. Pro separátor Celgard 3401 je zobrazen na obrázku 29 a pro separátor Separion S240P20 je zobrazen na obrázku 30. Pro separátor Treofan je zobrazen na obrázku 31 a pro separátor ze skleněných vláken je zobrazen na obrázku 32.



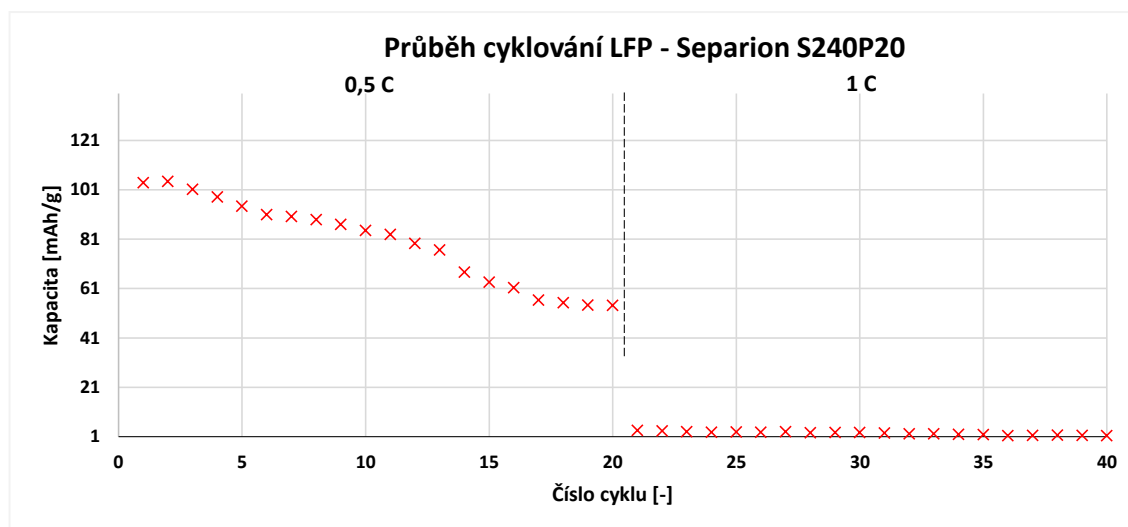
Obrázek 28: Průběh cyklování u separátoru Celgard 2400

Na obrázku 28 vidíme cyklování článku se separátorem Celgard 2400. Kapacita v prvním cyklu byla téměř 129 mAh/g a u dvacátého cyklu byla 125 mAh/g. To odpovídá poklesu o 3% při 0,5 C. Následně bylo zvýšeno zatížení na 1 C. Kapacita klesla na 111 mAh/g, což odpovídá poklesu o 11 %. Bylo provedeno dalších 20 cyklů a kapacita opět klesla na hodnotu 97 mAh/g, takže rozdíl kapacity cyklování proudem 1 C byl 12%.



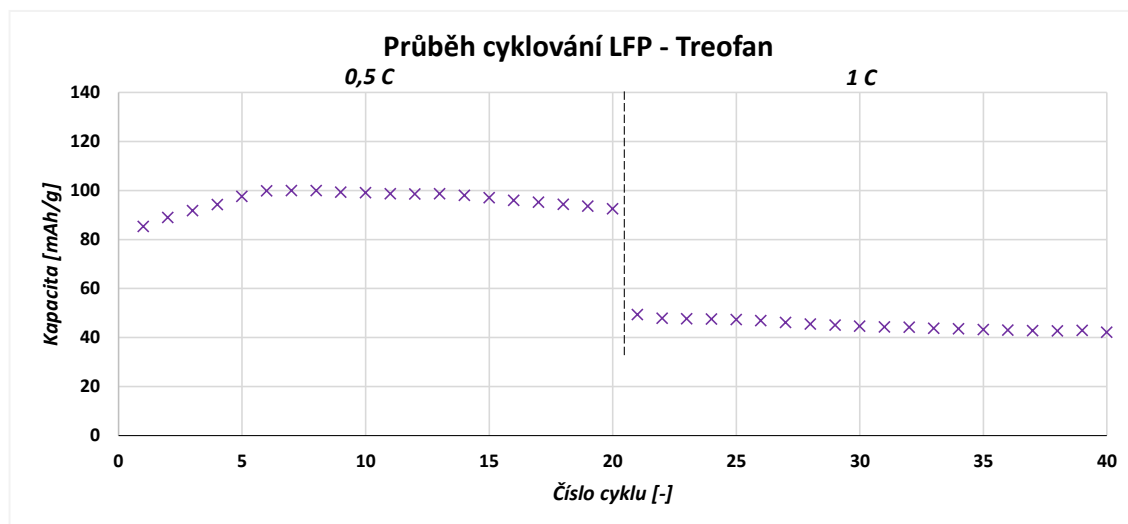
Obrázek 29: Průběh cyklování u separátoru Celgard 3401

U vzorku se separátorem Celgard 3401, byl výsledek podobný jako u předchozího vzorku, jak můžeme vidět na obrázku 25. Kapacita v prvním cyklu měla hodnotu 125 mAh/g a v posledním cyklu při 0,5 C měla hodnotu 113 mAh/g, takže kapacita při 0,5 C poklesla o 10 %. Po zvýšení zatížení na 1 C byla kapacita 92 mAh/g, což znamená, že při zvýšení zatížení klesla kapacita o 19 %. Na konci všech cyklů byla kapacita 81 mAh/g. Kapacita při zatížení 1 C tedy klesla o 12 %.



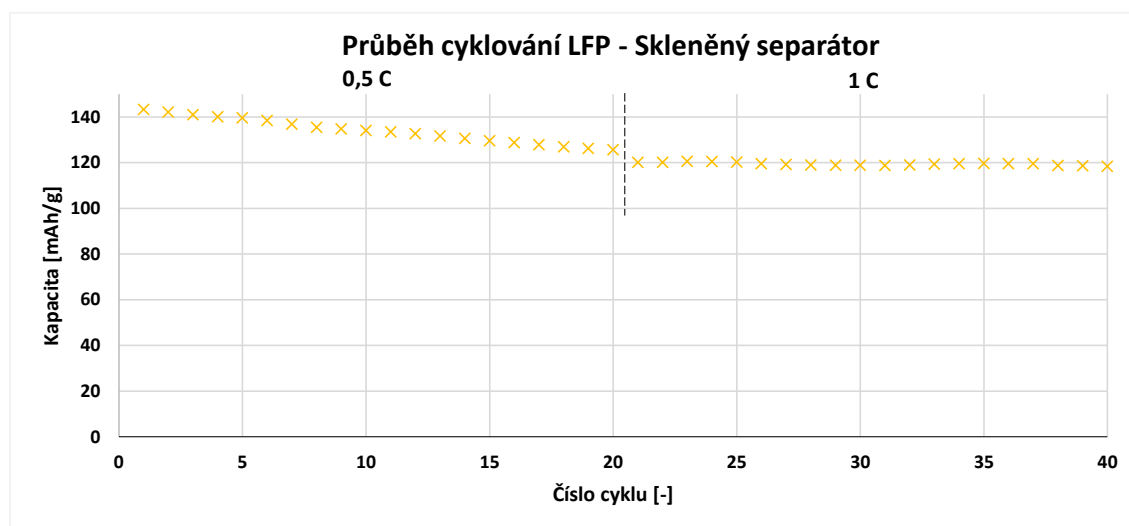
Obrázek 30: Průběh cyklování u separátoru Separion S240P20

Na obrázku 30, u vzorku se separátorem Separion, začínala kapacita na 104 mAh/g. Poté ale prudce klesla až na hodnotu 54 mAh/g, což je pokles při 0,5 C o 48 %. Při zvýšení zatížení na 1 C byla už kapacita téměř 0 mAh/g ve zbytku všech ostatních cyklů.



Obrázek 31: Průběh cyklování u separátoru Treofan

U vzorku, který je na obrázku 31, měl separátor Treofan, začínala kapacita na hodnotě 85 mAh/g. Poté kapacita vzrostla až na hodnotu 100 mAh/g. Následně však klesla na hodnotu 92 mAh/g. Celkově tedy kapacita při zátěži 1C vzrostla o 8 %. Při zvýšení zátěže na 1C kapacita klesla na 49 mAh/g, což se rovná poklesu o 47 %. Kapacita při dalších 20 cyklech klesla o 14 %, až na hodnotu 40 mAh/g.



Obrázek 32: Průběh cyklování u skleněného separátoru

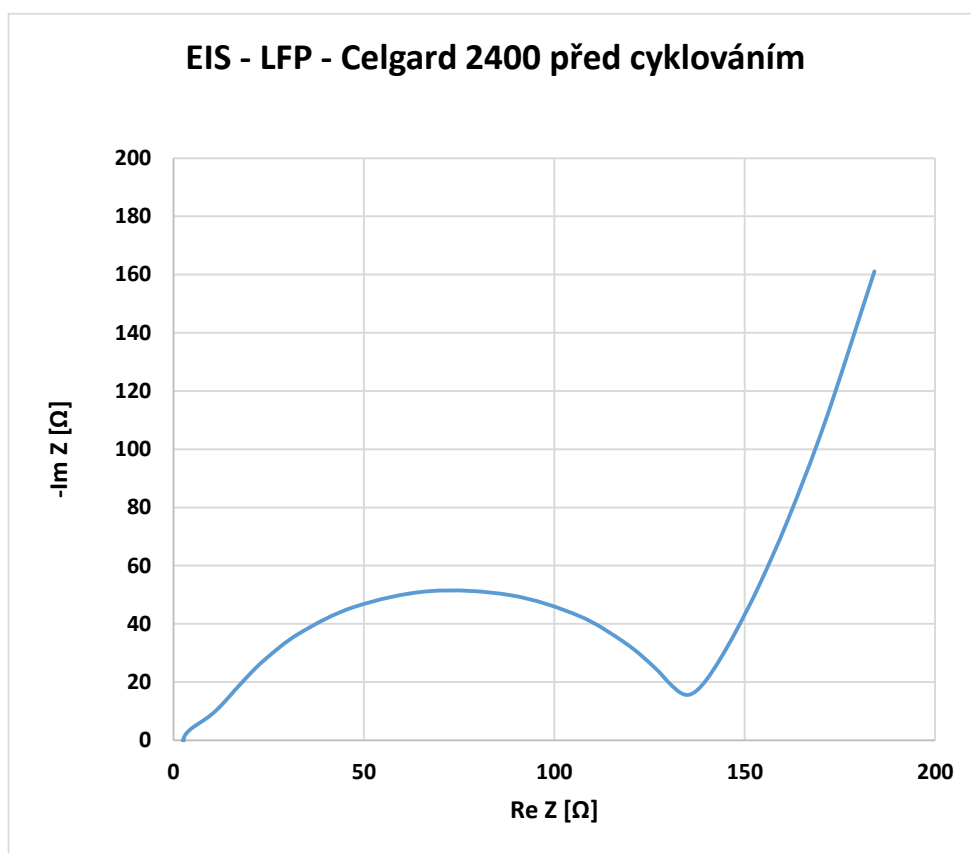
Při cyklování rychlostí 0,5 C u skleněného separátoru začíná kapacita na 143 mAh/g a končí na hodnotě 126 mAh/g. Její pokles byl tedy 12%. U zátěže 1 C kapacita klesla na 120 mAh/g, což je 5% pokles. V posledním byla kapacita 118 mAh/g, což se rovná 2% poklesu při rychlosti 1 C.

Nejmenší pokles kapacity na počet cyklů tedy nastal u článku se separátorem Celgard 2400. Kapacita klesla o pouhých 3 % u proudu 0,5 C a o 12 % u 1 C. Téměř stejně pak dopadl graf i u Celgardu 3401. Skleněný separátor měl na začátku cyklování nejvyšší kapacitu (143 mAh/g), ale její pokles byl strmější než u Celgardů. U článku s Treofanem při nižším počtu cyklů dokonce kapacita vzrostla o 8 % při 0,5 C. U vzorku se separátorem Separion při 0,5 C Kapacita s vyšším počtem cyklů prudce klesala (téměř o 50 %). Při proudu 1 C už byla téměř nulová.

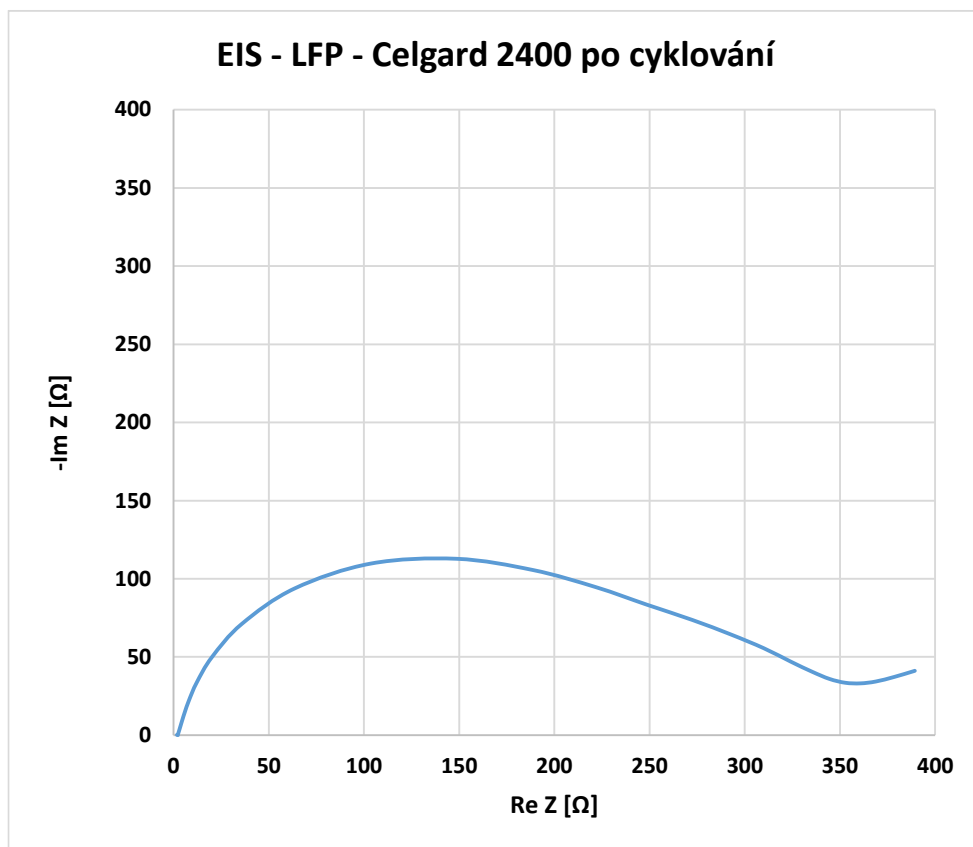
8.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Tato metoda se při měření použila před a po cyklování u všech měřených článků. Výsledek měření pro vzorek se separátorem Celgard 2400 lze pozorovat na obrázcích číslo 33 a 34.

U vzorku se separátorem Celgard 2400 lze pozorovat, že se odpor R_{ct} před a po cyklování zvětšil ze 132 Ω na 358 Ω , což je nárůst o 271 %.

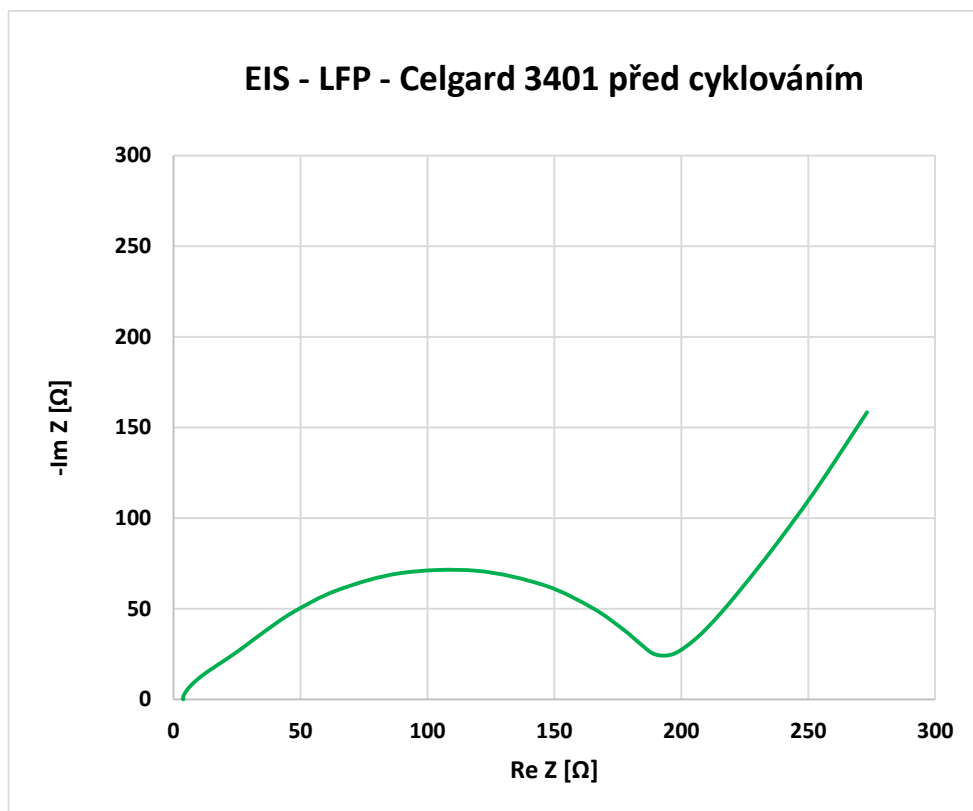


Obrázek 33: EIS pro článek se separátorem Celgard 2400 před cyklováním

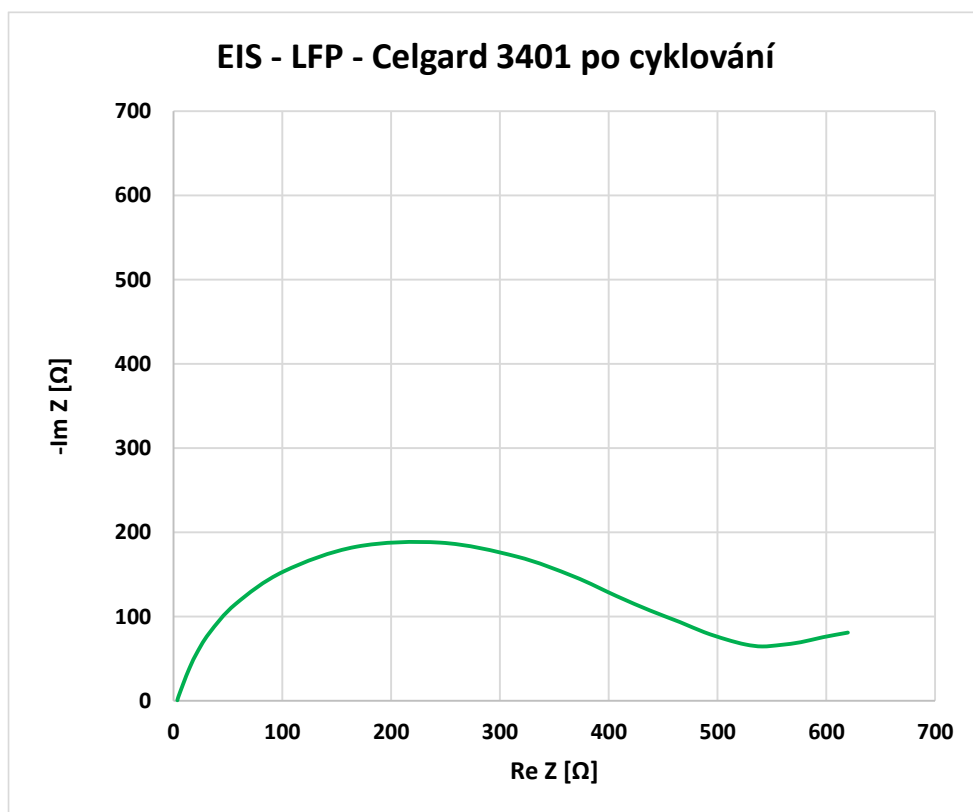


Obrázek 34: EIS pro článek se separátorem Celgard 2400 po cyklování

U článku se separátorem Celgard 3401, je změna minimální. Před cyklováním má EIS hodnotu 193 Ω a po cyklování má hodnotu 191 Ω , takže je výsledek 279 % původní hodnoty což lze pozorovat na obrázcích 35 a 36.

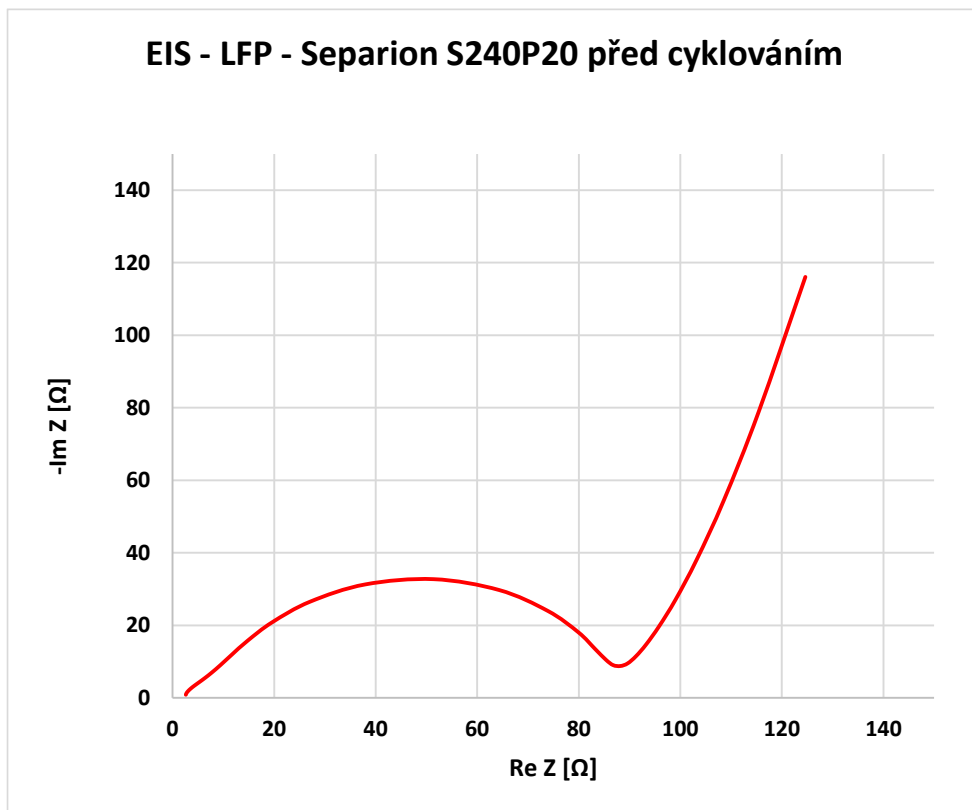


Obrázek 35: EIS pro článek se separátorem Celgard 3401 před cyklováním

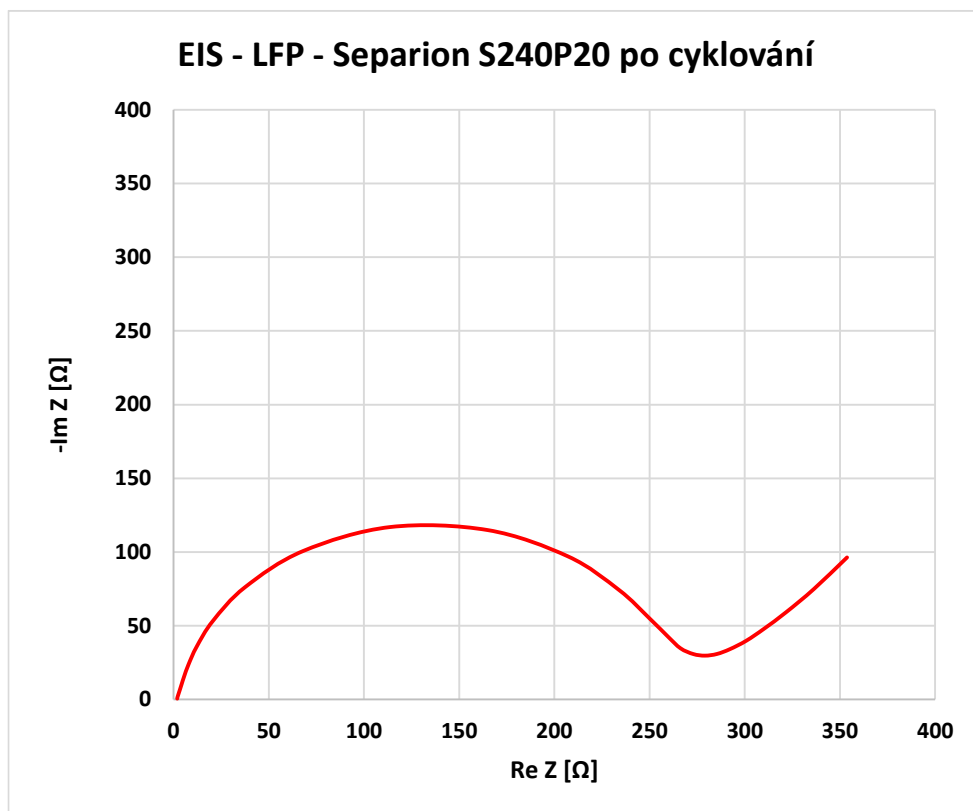


Obrázek 36: EIS pro článek se separátorem Celgard 3401 po cyklování

Vzorek se Separionem začínal s odporem před cyklováním 84 Ω . Odpor se však po cyklování zvětšil na 332 %, a to až na hodnotu 279 Ω . Tuto změnu lze pozorovat na obrázcích 37 a 38.

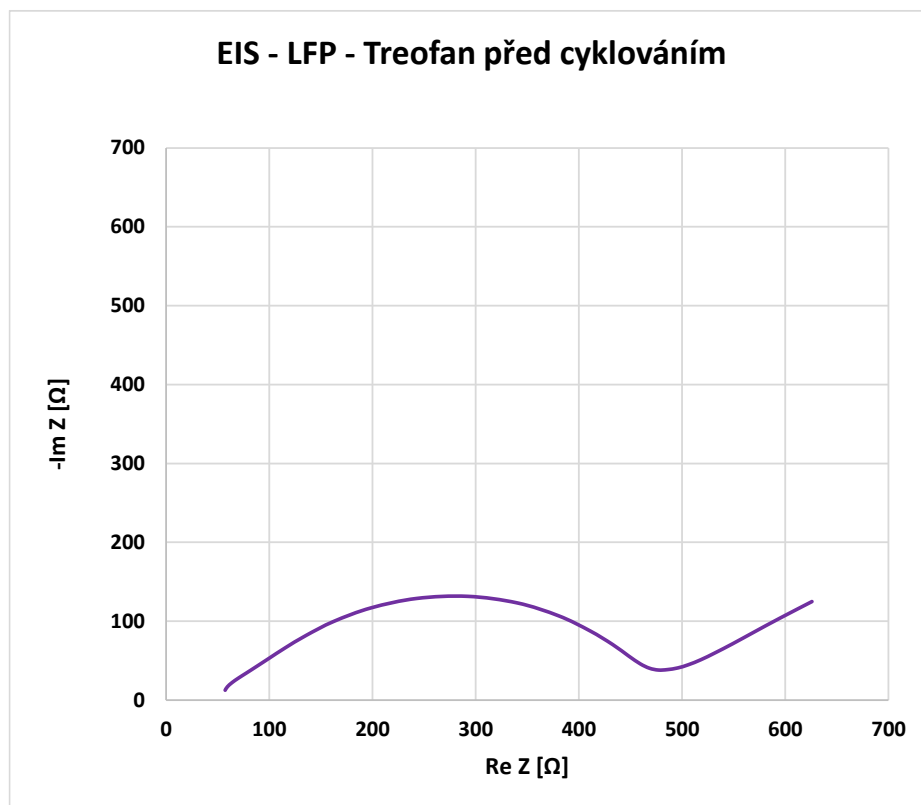


Obrázek 37: EIS pro článek se separátorem Separion S240P20 před cyklováním

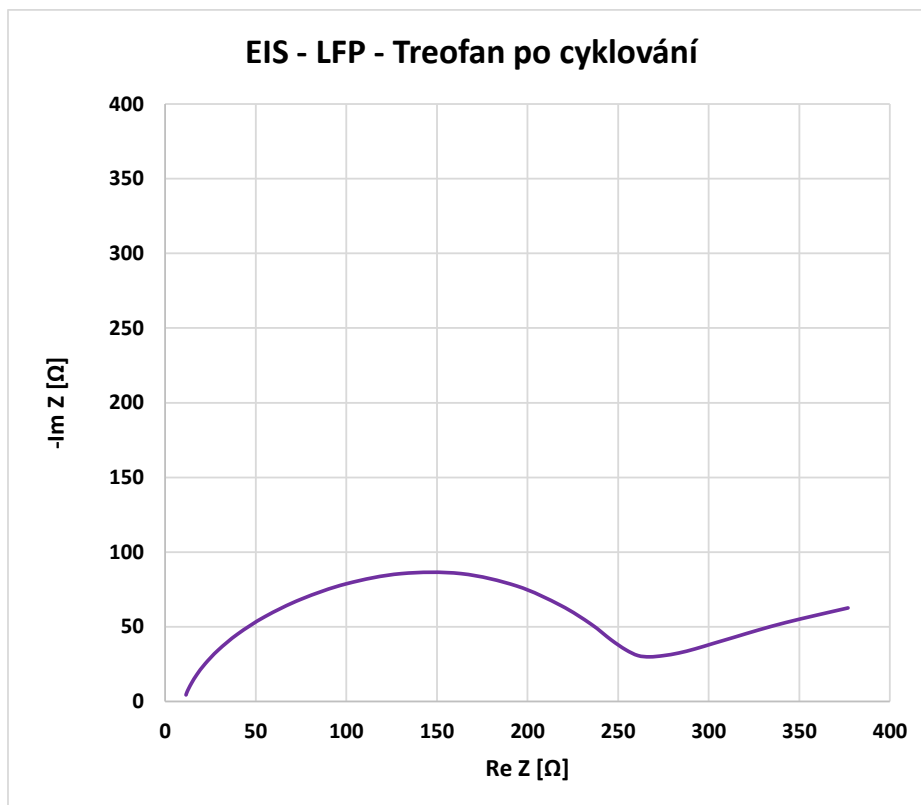


Obrázek 38: EIS pro článek se separátorem Separion S240P20 po cyklování

Článek se separátorem Treofan měl před cyklováním odpor R_{ct} 430 Ω , ale po cyklování tento odpor klesl na 256 Ω , což byl pokles na 60 %. Tato změna je vidět na obrázku 39 a 40. Na obrázcích je také vidět, že se separátor rozpadl nebo se po reakci s elektrolytem poškodil, protože se posunul začátek charakteristiky směrem k 0. Charakteristika by totiž vždy měla začínat na stejném místě.

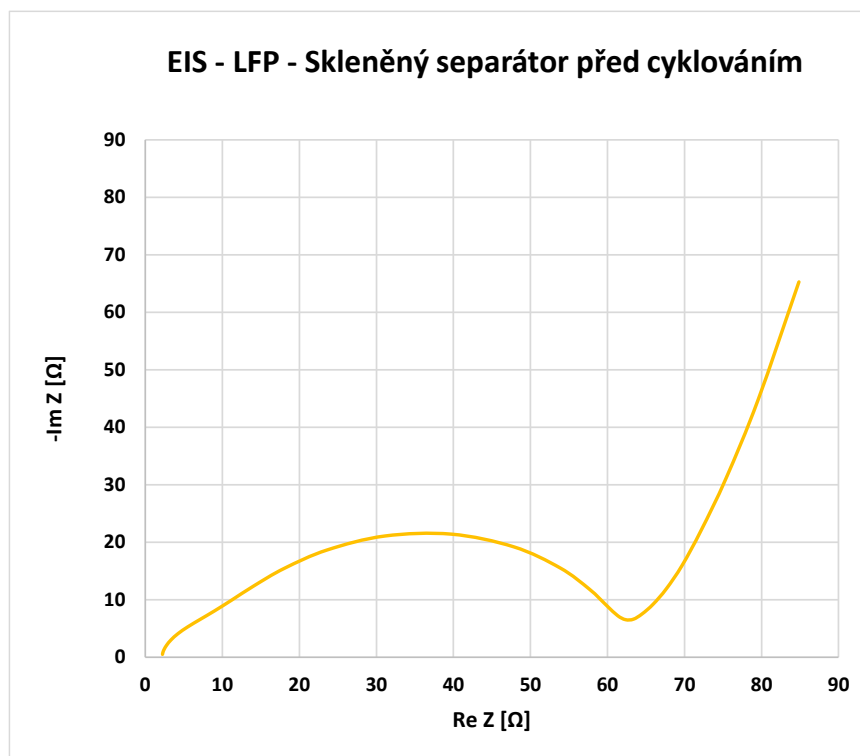


Obrázek 39: EIS pro článek se separátorem Treofan před cyklováním

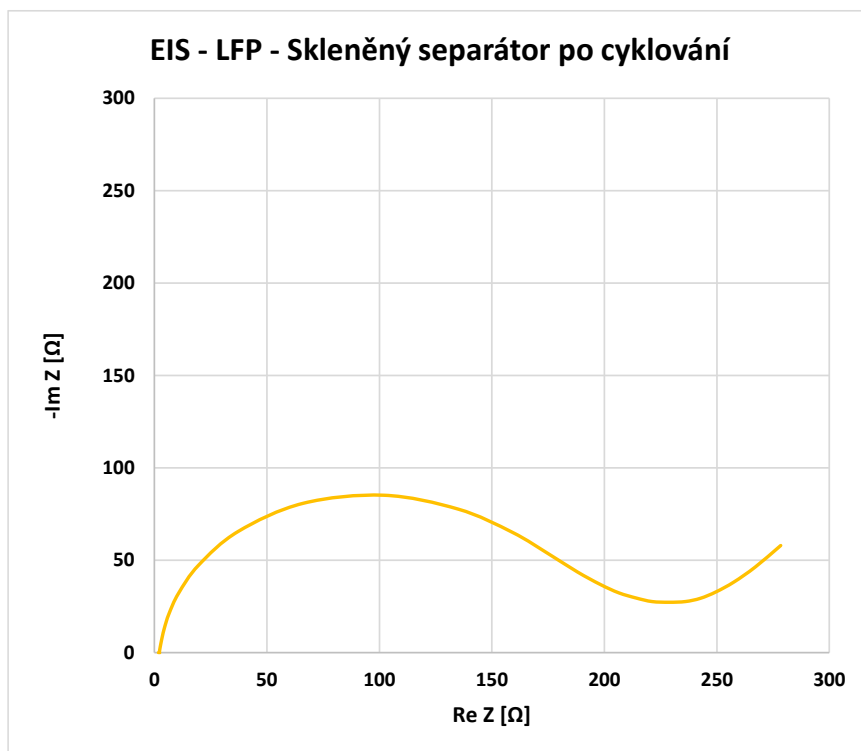


Obrázek 40: EIS pro článek se separátorem Treofan po cyklování

U vzorku se skleněným separátorem nebyla změřena rychlost 1 C, proto je zde uvedena poslední rychlost cyklování 0,5 C. Na začátku cyklování měl odpor R_{ct} hodnotu $55\ \Omega$ a po cyklování 0,5 C byl R_{ct} $226\ \Omega$. Rozdíl u tohoto vzorku byl 411 %, jak je možné vidět na obrázcích 41 a 42.



Obrázek 41: EIS pro článek se skleněným separátorem před cyklováním



Obrázek 42: EIS pro článek se skleněným separátorem po cyklování

V tabulce číslo 3 je uvedeno celkové srovnání. Vzorek se skleněným separátorem měl na začátku nejmenší odpor, a nejvyšší kapacitu. Odpor se ale při cyklování zvětšoval a kapacita klesala. Vzorek se separátorem Celgard 2400 měl poměrně malý vnitřní odpor a také poměrně dobrou kapacitu. Oproti ostatním ale neměl tak veliký nárůst odporu, a také u něj tak prudce neklesala kapacita. Podobně na tom byl i vzorek s Celgardem 3401. Vzorek se separátorem Separion měl veliký nárůst odporu, a jeho kapacita byla u konce cyklování téměř nulová. Vzorek s Treofanem mohl být během cyklování poškozen, jelikož u něj odpor velmi klesl, a jeho kapacita na začátku cyklování rostla.

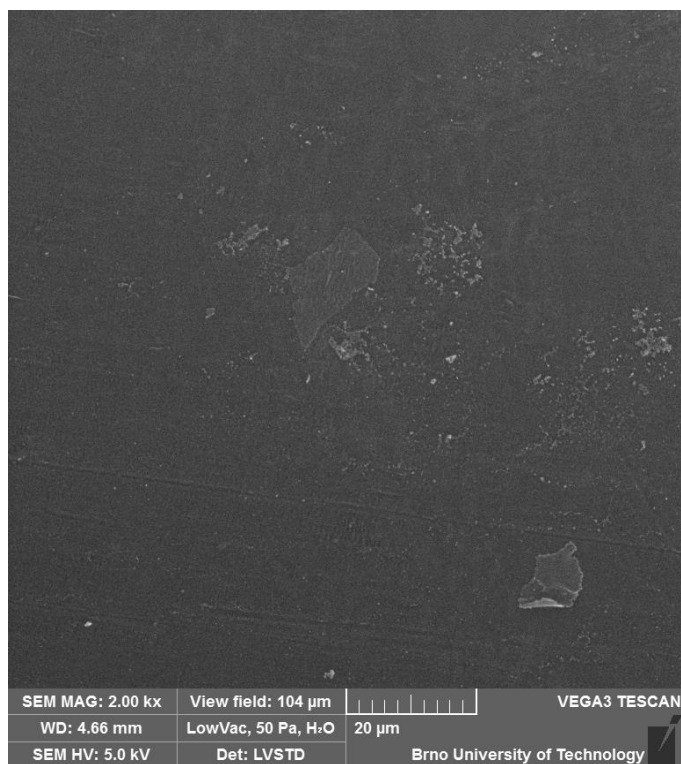
Tabulka 3: Porovnání R_{ct} před cyklováním a po cyklování

Použitý separátor	R_{ct} před [Ω]	R_{ct} po [Ω]	Rozdíl [%]
Celgard 2400	132	358	271
Celgard 3401	193	540	279
Separion S240P20	84	279	332
Treofan	430	256	60
Skleněný separátor	55	226	411

8.4 Elektronový mikroskop SEM

Pomocí rastrového elektronového mikroskopu SEM byli nafoceny separátory po vyjmutí z cely a následném vysušení. Obrázek pro separátor Celgard 3401 byl vynechán kvůli velké podobnosti se separátorem Celgard 2400. Separátory byly foceny při několika zvětšeních.

U prvního separátoru (Celgard 2400) lze pozorovat lehkou deformaci, kterou mohl způsobit elektrolyt. Jeho povrch lze vidět na obrázcích 43 a 44.

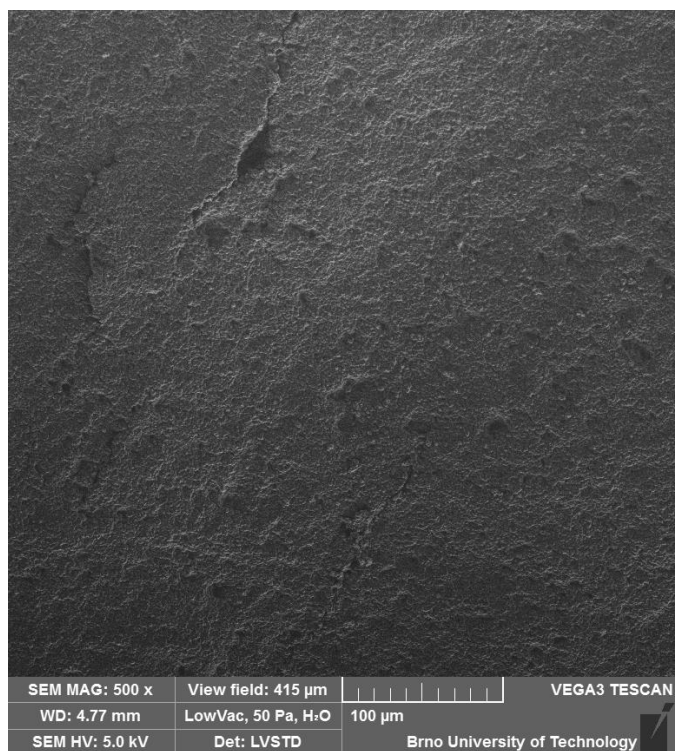


Obrázek 43: Použitý separátor Celgard 2400 při velikosti zorného pole 104 µm

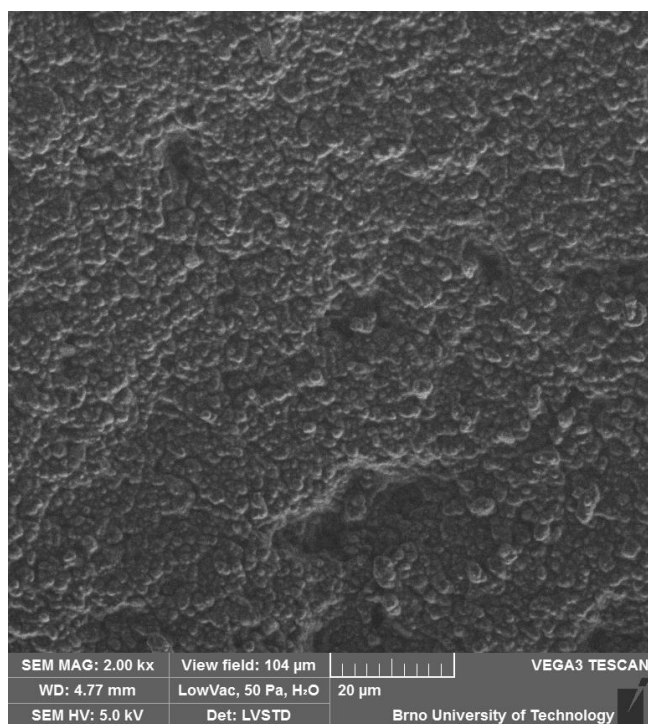


Obrázek 44: Použitý separátor Celgard 2400 při velikosti zorného pole 41,5 μm

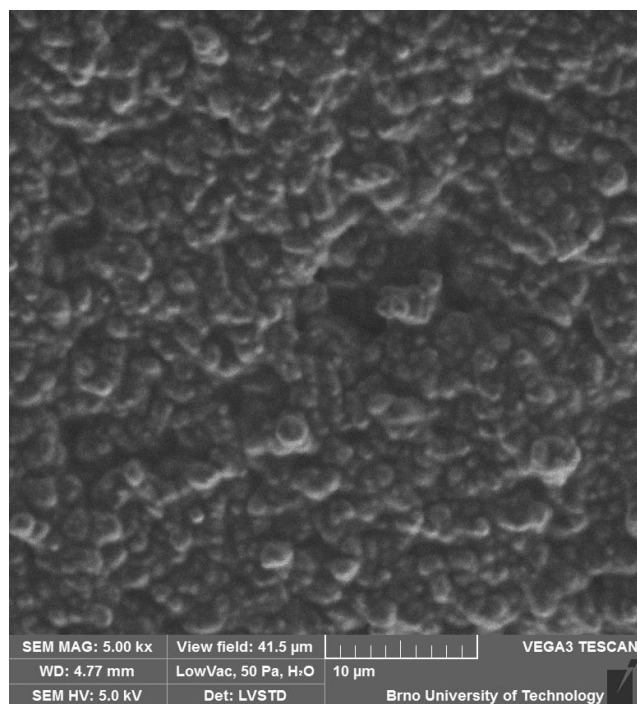
Separátor Separion dopadl nejhůře. Při rozebírání měřicí cely byl nejvíce poničený, a při vyndávání se snadno roztrhnul, jelikož došlo k jeho částečnému přilepení k povrchu elektrody. Deformaci povrchu lze pozorovat na obrázcích 45, 46 a 47.



Obrázek 45: Použitý separátor Separion S240P20 při velikosti zorného pole 415 μm

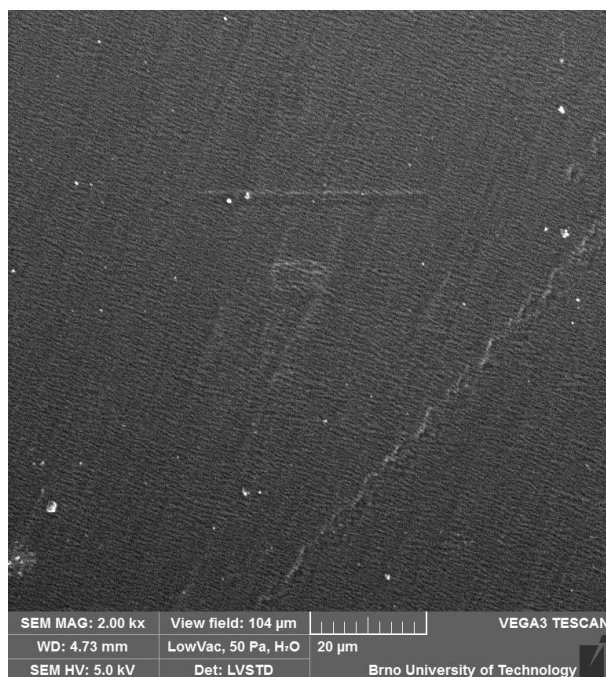


Obrázek 46: Použitý separátor Separion S240P20 při velikosti zorného pole 104 μm

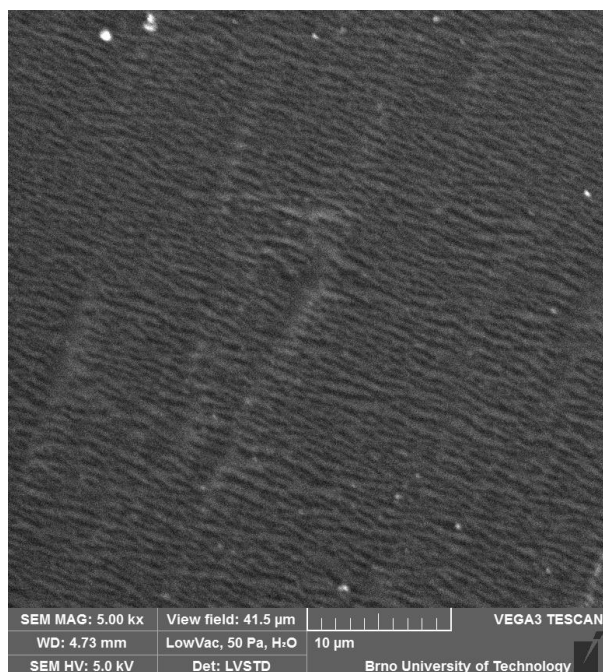


Obrázek 47: Použitý separátor Separion S240P20 při velikosti zorného pole 41,5 μm

Separátor Treofan vypadal po měření jen mírně poničeně, jak lze vidět na obrázcích 48 a 49. Tento separátor má velkou chemickou odolnost.

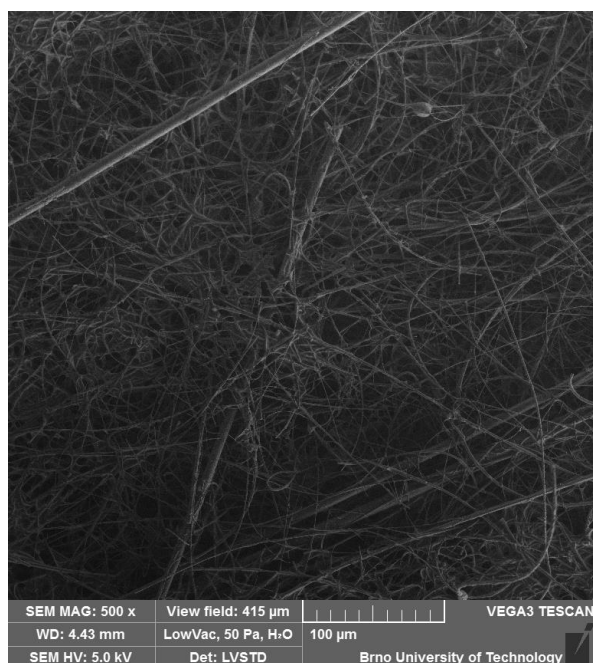


Obrázek 48: Použitý separátor Treofan při velikosti zorného pole 104 μm

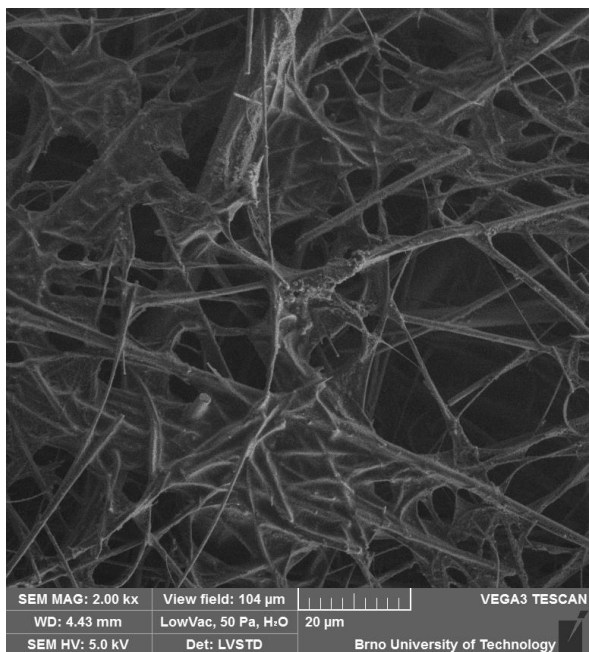


Obrázek 49: Použitý separátor Treofan při velikosti zorného pole 41,5 μm

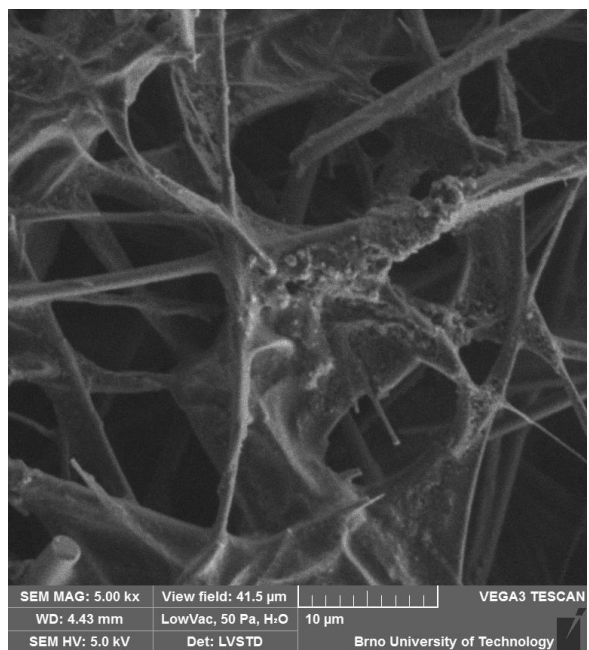
Posledním typem byl skleněný separátor, který je možné pozorovat na obrázcích 50, 51 a 52. Na těchto snímcích je velmi dobře zobrazena struktura skleněných mikrovláken, která tento separátor tvoří. Při testování tohoto vzorku došlo k velmi malé deformaci.



Obrázek 50: Použitý separátor skleněný separátor při velikosti zorného pole 415 μm



Obrázek 51: Použitý separátor skleněný separátor při velikosti zorného pole 104 μm



Obrázek 52: Použitý separátor skleněný separátor při velikosti zorného pole 41,5 μm

9. ZÁVĚR

Teoretická část této práce byla rozdělena na čtyři části, přičemž v první části byl rozebrán princip Galvanického článku a také historický vývoj akumulátorů. Důraz byl kladen na lithno-iontové akumulátory. Následně byla popsána současná problematika, týkající se těchto akumulátorů.

Druhá část teoretické kapitoly práce je věnována rozdělení akumulátorů. Popsány jsou zde olověné, alkalické i lithno-iontové články. U každého z jednotlivých typů jsou zmíněny jeho kladné a záporné vlastnosti.

Ve třetí části jsou blíže popsány materiály LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 a $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ určené pro kladné elektrody Li-ion akumulátorů. U každého materiálu jsou uvedeny jeho vlastnosti, a také vybíjecí a nabíjecí charakteristika. Dále jsou zde zmíněny materiály pro zápornou elektrodu, jako jsou Grafit a LTO.

Poslední teoretická část se více zabývá separátory. Část této kapitoly je věnována popisu funkce separátorů a jeho vlastnostem. Kapitola dále obsahuje popis procesu výroby separátorů pro Li-ion akumulátory, jejich historický vývoj, a také výrobce těchto separátorů.

V praktické části se práce věnuje popisu elektrochemických metod, kterými jsou Cyklická voltametrie, Galvanostatické cyklování a Elektrochemická impedanční spektroskopie. Tyto metody byly v rámci řešení bakalářské práce využity k charakterizaci elektrochemických vlastností připravených elektrod v kombinaci se zvolenými separátory. Bylo zjištěno, že použitý separátor značně ovlivňuje vlastnosti finálního článku.

U cyklické voltametrie dosahoval největších píků skleněný separátor. Velmi podobné hodnoty měl i Celgard 2400. U Separionu hodnoty velmi kolísali a Treofan měl hodnoty nejmenší, a celkově se choval nestandardně.

U galvanostatického cyklování vyšli vybíjecí charakteristiky pro všechny druhy separátorů téměř stejně, až na Treofan který měl strmější pokles napětí při vyšší kapacitě. Hodnoty jeho reálné kapacity se ve dvou cyklech liší o 17 mAh/g. Nejvyšší reálná kapacita byla naměřena u vzorku se skleněným separátorem. U dlouhodobého cyklování se průběh u skleněného separátoru, Celgardu 2400 a 3401 se moc nelišil. Nejhůře dopadl Separion, u kterého kapacita prudce klesala s počtem cyklů. Při zvýšení zátěže na 1 C už byla téměř nulová.

Při elektrochemické impedanční spektroskopii dopadl nejlépe Celgard 2400, neboť měl nejmenší procentuální rozdíl před a po cyklování. Nejhůře pak dopadl Treofan, který se nejspíš poškodil kvůli reakci na elektrolyt. Tento separátor se už ale přestal vyrábět.

Na snímcích s elektronového mikroskopu SEM jde vidět, že u skleněného separátoru došlo díky skleněným mikrovláknům k nejmenší deformaci. K největší deformaci došlo u separátoru Separion, který byl při vyndávání z vzorku zničen, kvůli částečnému přilepení k povrchu elektrody.

Při testování vybranými elektrochemickými metodami dopadl nejhůře Separion S240P20. Referenční skleněný separátor dopadl nejlépe z testovaných vzorků. Jeho vlastnostem se nejvíce přibližoval Celgard 2400.

Na tuto práci je možné navázat například v diplomové práci. Může se testovat v kombinaci s jiným elektrodovým materiálem. Také lze testovat vliv vyšších teplot, popřípadě porovnat více druhů separátorů.

Literatura

- [1] LINDEN, D., REDDY, T.B. Handbook of batteries - third edition. McGraw-Hill Handbooks, 2001. 1454 stran. ISBN 0-07-135978-8.
- [2] CNEWS.cz.: Li-ion baterie: principy, provoz, rady (1.část) [online]. Mladá fronta a. s., 2011 [cit. 28.10.2018]. Dostupné z: <http://www.cnews.cz/li-ion-baterie-principy-provozrady-1cast/>.
- [3] Pro elektroniky: Víte, jak funguje baterie? [online]. 2013, , 1 [cit. 28.10.2018]. Dostupné z: <http://www.proelektrotechniky.cz/vzdelavani/17.php>.
- [4] Elektrochemické články [online]. [cit. 2018-12-1]. Dostupné z: http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=1&ee_chapter=5.2.4.
- [5] AIFANTIS, Katerina E., Stephen A. HACKNEY a R. Vasant KUMAR. *High Energy Density Lithium Batteries: Materials, Engineering, Applications* [online]. John Wiley, 2010 [cit. 2018-12-1]. ISBN 3527630023, 9783527630028.
- [6] *Historie akumulátorů* [online]. 2006 [cit. 28.10.2018]. Dostupné z: <http://canov.jergym.cz/elektro/clanky2/olovnab3.htm>.
- [7] GASTON PLANTE. CHERRY AFFORDABLE HOMES WELCOME PAGE [online]. Dostupné z: http://www.cherrymortgages.com/historic_britain/Gaston_Plante_Lead_Acid_Battery.htm.
- [8] Akumulátory Li-ion a jejich nabíjení. [online]. 2001 [cit. 2018-12-12]. Dostupné z: <http://www.belza.cz/charge/liion1.htm>.
- [9] Sony Global - Sony History Chapter13 Recognized as an International Standard. [online] [cit. 28.10.2018]. Dostupné z: <https://www.sony.net/SonyInfo/CorporateInfo/History/SonyHistory/2-13.html>.
- [10] OMICS International [online]. 2017 [cit. 5.12.2018]. Dostupné z: <https://www.omicsonline.org/articles-images/advances-automobile-engineering-Lithium-ion-batteries-6-164-g003.png>.

- [11] Trhu chybějí baterie, většinu produkce totiž spolkně Tesla. Ceny letí nahoru | Chip.cz [online]. 2003 [cit. 28.10.2018]. Dostupné z: <https://www.chip.cz/temata/trhu-chybeji-baterie-vetsinu-produkce-totiz-spolkne-tesla-ceny-leti-nahoru/>.
- [12] Solární Novinky cz. [online]. [cit. 28.10.2018]. Dostupné z: <http://www.solarninovinky.cz/?zpravy/2018083001/proc-v-soucasnosti-rostou-ceny-lithiovych-baterii-zeptali-jsme-se-predniho-svetoveho-experta>.
- [13] ČECH, FEDORKOVÁ a SEDLAŘÍKOVÁ. Progresivní elektrodové materiály pro lithno-iontové akumulátory: Kladná elektroda na bázi elementární síry. *Electroscope*. 2013. DOI: <https://dSPACE5.zcu.cz/bitstream/11025/6210/1/r7c4c5.pdf>.
- [14] TICHÝ, Jiří. Lithiové akumulátory: Přehled základních typů a jejich vlastností. 2015, , 1. DOI: <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/13612-lithiove-akumulatory>.
- [15] ARORA, Pankaj a Zhengming (John) ZHANG. *Battery Separators*. 2004, , 44.
- [16] Charge–discharge curves for the LiCoO₂ [online] [cit. 5.12.2018]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Charge-discharge-curves-for-the-LiCoO2-graphite-cell-using-aramid-membrane-at-a-rate-of_fig10_257006123.
- [17] Combustion-derived nanocrystalline LiMn₂O₄ as a promising cathode material for lithium-ion batteries [online]. 2014 [cit. 5.12.2018]. Dostupné z: <https://kundoc.com/pdf-combustion-derived-nanocrystalline-limn2o4-as-a-promising-cathode-material-for-l.html>.
- [18] Large Capacity 10Ah LiFePO₄ [online]. 2013 [cit. 5.12.2018]. Dostupné z: http://hindi.hecobattery.com/photo/hecobattery/editor/20130708180128_98412.jpg.
- [19] RSC Publishing Home – Chemical Science Journals, Books and Databases [online]. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/jm/c2jm35026b/unauth#!divAbstract>.

- [20] Elmarco | Nanospider™ equipment [online]. 2004 [cit. 1.12.2018]. Dostupné z: <http://www.elmarco.cz/aplikace/bateriove-separatory/>.
- [21] Voltammogram - PalmSens. PalmSens - Compact Electrochemical Interfaces [online]. 2018 palmsens.com [cit. 1.12.2018]. Dostupné z: <https://www.palmsens.com/voltammogram/>.
- [22] M. RAO, Gopalakrishna a Scott D. MILLER. *Nickel Cadmium Battery Operations On-Orbit*. 2018, 32.
- [23] MoS₂ with an intercalation reaction as a long-life anode material for lithium ion batteries - Inorganic Chemistry Frontiers (RSC Publishing) DOI:10.1039/C5QI00237K. RSC Publishing Home – Chemical Science Journals, Books and Databases [online]. the Partner Organisations 2016 [cit. 03.01.2019]. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/qi/c5qi00237k>.
- [24] Top 5 Vendors in the Global Battery Separator Market from 2017-2021: Technavio | Business Wire. [online]. 2019 Business Wire, Inc. [cit. 03.01.2019]. Dostupné z: https://www.businesswire.com/news/home/20170816005379/en/Top-5-Vendors-Global-Battery-Separator-Market?fbclid=IwAR23Od2QpFXV_5GK64-StNnL0zisGaUqwXVVFcPZSmYy3wYwIhqqZ4sHwyA.
- [25] Celgard. World Leader in Battery Separator Technology [online]. 2018 [cit. 28.05.2019]. Dostupné z: <https://www.celgard.com>.
- [26] LITARION – safety & performance [online]. [cit. 28.05.2019]. Dostupné z: http://www.litarion.de/content/pdf/Brochure_SEPARION-Ceramic-Separator.pdf.
- [27] TREFAN: Separator film with enhanced temperature stability for lithium-ion batteries | Plasteurope.com [online]. 2001 [cit. 28.05.2019]. Dostupné z: https://www.plasteurope.com/news/TREFAN_t239674.
- [28] Filtr ze skleněných mikrovláken bez pojiv, Papírny Perštejn - VERKON. [online]. Dostupné z: <https://www.verkon.cz/filtr-ze-sklenenych-mikrovlak-Bez-pojiv-kruhove-vyseky-papirny-perstejn>.

- [29] BUKÁČKOVÁ, I. Studie stability elektrolytů a elektrod pomocí elektrochemických metod. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 52 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.
- [30] Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecký fakulta UP Olomouc [online]. 2008 [28.05.2019]. Dostupné z:
http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf.
- [31] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. Elektroanalytická chemie. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [32] Chvátalová, Lucie. "Elektronové mikroskopy." VUT Brno [28.05.2019]. Dostupné z: *[http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/presentace_2003/20_elektronove_mikro skopy. pdf](http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/presentace_2003/20_elektronove_mikro_skopy.pdf)* (2003).

Seznam symbolů a zkratek

Zkratky:

Li-ion	...	Lithno-iontový akumulátor
Ni-Cd	...	Nikl-kadmiový akumulátor
Ni-MH	...	Nikl-metalhydridový akumulátor
NiO(OH)	...	Oxid Hydroxidu nikelnatého
Li ⁺	...	Ionty lithia
LiCoO ₂	...	Oxid kobalto lithný
LiMn ₂ O ₄	...	Oxid manganičito lithný
LiFePO ₄	...	Lithno-železnatý fosfát
LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	...	Oxid niklo mangano kobalto lithný
LTO	...	Oxid titano lithný
LiPF ₆	...	Lithium hexafluorofosfát
CV	...	Cyklická voltametrie
GCPL	...	Galvanostatické cyklování
EIS	...	Elektrochemická impedanční spektroskopie
EC	...	Ethylenkarbonát
DMC	...	Dimethylkarbonát

Seznam obrázků

<i>Obrázek 1: Princip Galvanického článku [4]</i>	9
<i>Obrázek 2: Plantého olověný akumulátor (vlevo) a znázornění prvního akumulátoru (vpravo) [6] [7]</i>	10
<i>Obrázek 3: Vzorek akumulátorů Sony [9]</i>	11
<i>Obrázek 4: Vývoj kapacity Li-ion baterií [10]</i>	12
<i>Obrázek 5: Princip funkce lithiového akumulátoru [14]</i>	16
<i>Obrázek 6: Cylindrical (nalevo) a Prismatic (uprostřed) a Pouch (napravo) pouzdro Li-ion akumulátorů [1][15]</i>	17
<i>Obrázek 7: Vybíjecí a nabíjecí charakteristika LiCoO_2 [16]</i>	18
<i>Obrázek 8: Vybíjecí a nabíjecí charakteristika LiMn_2O_4 [17]</i>	19
<i>Obrázek 9: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika LiFePO_4 [18]</i>	20
<i>Obrázek 10: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ při různých teplotách [19]</i>	20
<i>Obrázek 11: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika Grafitu a LTO [23]</i>	21
<i>Obrázek 12: Separátor používaný v bateriích [2]</i>	24
<i>Obrázek 13: Celgard 2400 [25]</i>	27
<i>Obrázek 14: Celgard 3401 [25]</i>	28
<i>Obrázek 15: Separion S240P20 [26]</i>	28
<i>Obrázek 16: Treofan [27]</i>	29
<i>Obrázek 17: Filtrační papírky ze skleněných mikrovláken Z4 [28]</i>	29
<i>Obrázek 18: Příklad voltamogramu [22]</i>	30
<i>Obrázek 19: Voltamogram u separátoru Celgard 2400, rychlost měření 5 mV/s</i>	32
<i>Obrázek 20: Voltamogram u separátoru Celgard 2400, rychlost měření 1 mV/s</i>	33
<i>Obrázek 21: Voltamogram u separátoru Celgard 2400, rychlost měření 0,5 mV/s .</i>	33
<i>Obrázek 22: Voltamogram u separátoru Celgard 3401, rychlost měření 0,5 mV/s .</i>	34
<i>Obrázek 23: Voltamogram u separátoru Separion S240P20, rychlost měření 0,5 mV/s</i>	34
<i>Obrázek 24: Voltamogram u separátoru Treofan, rychlost měření 0,5 mV/s</i>	35
<i>Obrázek 25: Voltamogram u skleněného separátoru, rychlost měření 0,5 mV/s</i>	35
<i>Obrázek 26: Příklad vybíjecí charakteristiky pro články se separátorem Celgard 2400</i>	37
<i>Obrázek 27: Odlišná vybíjecí charakteristika pro články se separátorem Treofan .</i>	37

<i>Obrázek 28: Průběh cyklování u separátoru Celgard 2400</i>	<i>38</i>
<i>Obrázek 29: Průběh cyklování u separátoru Celgard 3401</i>	<i>39</i>
<i>Obrázek 30: Průběh cyklování u separátoru Separion S240P20</i>	<i>39</i>
<i>Obrázek 31: Průběh cyklování u separátoru Treofan</i>	<i>40</i>
<i>Obrázek 32: Průběh cyklování u skleněného separátoru</i>	<i>40</i>
<i>Obrázek 33: EIS pro článek se separátorem Celgard 2400 před cyklováním.....</i>	<i>42</i>
<i>Obrázek 34: EIS pro článek se separátorem Celgard 2400 po cyklování</i>	<i>43</i>
<i>Obrázek 35: EIS pro článek se separátorem Celgard 3401 před cyklováním.....</i>	<i>44</i>
<i>Obrázek 36: EIS pro článek se separátorem Celgard 3401 po cyklování.....</i>	<i>44</i>
<i>Obrázek 37: EIS pro článek se separátorem Separion S240P20 před cyklováním..</i>	<i>45</i>
<i>Obrázek 38: EIS pro článek se separátorem Separion S240P20 po cyklování</i>	<i>46</i>
<i>Obrázek 39: EIS pro článek se separátorem Treofan před cyklováním</i>	<i>47</i>
<i>Obrázek 40: EIS pro článek se separátorem Treofan po cyklování</i>	<i>47</i>
<i>Obrázek 41: EIS pro článek se skleněným separátorem před cyklováním</i>	<i>48</i>
<i>Obrázek 42: EIS pro článek se skleněným separátorem po cyklování</i>	<i>49</i>
<i>Obrázek 43: Použitý separátor Celgard 2400 při velikosti zorného pole 104 μm ...</i>	<i>50</i>
<i>Obrázek 44: Použitý separátor Celgard 2400 při velikosti zorného pole 41,5 μm ..</i>	<i>51</i>
<i>Obrázek 45: Použitý separátor Separion S240P20 při velikosti zorného pole 415 μm</i>	<i>52</i>
<i>Obrázek 46: Použitý separátor Separion S240P20 při velikosti zorného pole 104 μm</i>	<i>52</i>
<i>Obrázek 47: Použitý separátor Separion S240P20 při velikosti zorného pole 41,5 μm</i>	<i>53</i>
<i>Obrázek 48: Použitý separátor Treofan při velikosti zorného pole 104 μm</i>	<i>53</i>
<i>Obrázek 49: Použitý separátor Treofan při velikosti zorného pole 41,5 μm</i>	<i>54</i>
<i>Obrázek 50: Použitý separátor skleněný separátor při velikosti zorného pole 415 μm</i>	<i>54</i>
<i>Obrázek 51: Použitý separátor skleněný separátor při velikosti zorného pole 104 μm</i>	<i>55</i>
<i>Obrázek 52: Použitý separátor skleněný separátor při velikosti zorného pole 41,5 μm</i>	<i>55</i>